

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 ottobre 1910.

Matematica. — Nuove osservazioni sul problema di Hurwitz.

Nota del dott. L. ORLANDO, presentata dal Corrisp. A. DI LEGGE.

1. Sia

$$(1) \quad f(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \dots + a_{n-1} x + a_n = 0$$

un'equazione di grado n , a coefficienti reali.

Come in un mio recente lavoro, inserito nei Rendiconti di questa illustre Accademia, io chiamo qui *problema di Hurwitz* il problema che consiste nella ricerca di condizioni necessarie e sufficienti affinchè l'equazione (1) abbia tutte negative le radici reali e le parti reali delle radici complesse ⁽¹⁾.

Intanto ripetiamo l'osservazione che i coefficienti debbono essere diversi da zero, e di ugual segno: ciò risulta dalla decomposizione del polinomio nei suoi fattori, lineari e quadratici, corrispondenti alle radici reali ed alle coppie di radici complesse.

(¹) Il prof. Marcolongo mi ha rammentato che, per esempio, nella Dinamica del Routh si trova già una soluzione di questo problema; tuttavia non mi pare inopportuno collegare col problema il nome di Hurwitz, per l'eleganza e semplicità del risultato, al quale quest'Autore ha saputo giungere. È da notarsi, peraltro, che al determinante di Hurwitz si può prevenire costruendo il risultante di Sylvester relativo ai due polinomi $a_0 x^n + a_1 x^{n-2} + \dots, a_1 x^{n-1} + a_0 x^{n-3} + \dots$, che rientrano nelle considerazioni del Routh.

Consideriamo, in relazione con (1), il determinante d'ordine n

$$(2) \quad D = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & a_0 & . & . & . & . & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & . & . & . & . & 0 \\ a_7 & a_6 & a_5 & a_4 & . & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & a_n \end{vmatrix},$$

che chiameremo *determinante di Hurwitz relativo al polinomio $f(x)$* ; e poi consideriamo anche quest'altro:

$$(3) \quad Q(y) = \begin{vmatrix} \frac{f^{(n-1)}(y)}{(n-1)!} & \frac{f^{(n)}(y)}{n!} & 0 & . & . & . & . & 0 \\ \frac{f^{(n-3)}(y)}{(n-3)!} & \frac{f^{(n-2)}(y)}{(n-2)!} & \frac{f^{(n-1)}(y)}{(n-1)!} & . & . & . & 0 \\ \frac{f^{(n-5)}(y)}{(n-5)!} & \frac{f^{(n-4)}(y)}{(n-4)!} & \frac{f^{(n-3)}(y)}{(n-3)!} & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & f(y) \end{vmatrix}.$$

Esso è il determinante di Hurwitz relativo al polinomio in x

$$(4) \quad \varphi(x) = f(x+y) = \frac{f^{(n)}(y)}{n!} x^n + \frac{f^{(n-1)}(y)}{(n-1)!} x^{n-1} + \dots + f'(y)x + f(y).$$

Il determinante (3) è un polinomio in y : i suoi coefficienti sono funzioni razionali intere, abbastanza facilmente calcolabili, dei parametri $a_0, a_1, \dots, a_{n-1}, a_n$. Osservato ciò, noi vogliamo dimostrare questo teorema:

Condizione necessaria e sufficiente affinché l'equazione $f(x) = 0$ abbia negative le radici reali e le parti reali delle radici complesse è che, oltre $f(x)$, anche il polinomio $Q(y)$, nella variabile y , abbia diversi da zero e di ugual segno tutti i suoi coefficienti.

In tal modo noi giungiamo ad una nuova soluzione dell'importante problema. La critica ed il raffronto delle varie soluzioni avrebbero grande utilità; ma sfuggono intanto ai limiti di questa breve Nota.

2. Consideriamo quest'altra equazione, di grado m :

$$(5) \quad C(x) = c_0 x^m + c_1 x^{m-1} + \dots + c_{m-1} x + c_m = 0,$$

dove, per semplicità (non restrittiva), sia $c_0 = 1$, ed i numeri c_1, c_2, \dots, c_m siano arbitrari numeri, *reali o complessi*. Indichiamo con $-r, -r_2, \dots$,

— r_m le m radici dell'equazione (5); con ciò potremo scrivere

$$(6) \quad C(x) = (x + r_1)(x + r_2) \dots (x + r_m).$$

Chiamando ora Δ il determinante di Hurwitz relativo al polinomio $C(x)$, dico che vale la formula

$$(7) \quad \Delta = c_m(r_1 + r_2)(r_1 + r_3) \dots (r_1 + r_m) \dots (r_{m-1} + r_m).$$

Nel secondo membro di questa formula s'intendono figurare tutte le $\binom{m}{2}$ somme binarie, ottenute combinando le m grandezze r_1, r_2, \dots, r_m .

La (7) si dimostra agevolmente per induzione. Intanto il polinomio di secondo grado

$$(x + r_1)(x + r_2) = x^2 + c_1x + c_2$$

ha per determinante di Hurwitz il determinante

$$\begin{vmatrix} r_1 + r_2 & 1 \\ 0 & r_1 r_2 \end{vmatrix}.$$

Esso vale $(r_1 + r_2)r_1 r_2$ cioè $c_2(r_1 + r_2)$; dunque la formula (7) è vera per $m = 2$.

Supponiamo che la (7) sia già dimostrata per il polinomio (6); e consideriamo il nuovo polinomio

$$K(x) = (x + r)C(x),$$

prodotto di $m + 1$ fattori lineari, invece che di m . Il suo coefficiente generico k_v vale $c_v + rc_{v-1}$, dunque il determinante di Hurwitz relativo a $K(x)$ sarà il determinante d'ordine $m + 1$

$$(8) \quad R = \begin{vmatrix} c_1 + rc_0 & c_0 & 0 & \dots & 0 \\ c_3 + rc_2 & c_2 + rc_1 & c_1 + rc_0 & \dots & 0 \\ c_5 + rc_4 & c_4 + rc_3 & c_3 + rc_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & rc_m \end{vmatrix}.$$

Se c_m è nullo, allora la (7) diventa $\Delta = 0$, ed è evidentemente verificata. Se c_m non è nullo, allora poniamo il determinante (8) nella forma

$$R = rc_m \begin{vmatrix} c_1 & c_0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ c_3 & c_2 & c_1 & \dots & 0 & 0 \\ c_5 & c_4 & c_3 & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & c_m & c_{m-1} \\ \pm r^m & \pm r^{m-1} & \pm r^{m-2} & \dots & -r & 1 \end{vmatrix}.$$

Ed ora moltiplichiamo l'ultima colonna per c_m , e sommiamo colla prece-

dente moltiplicata per $-c_{m-1}$, poi coll'antiprecedente moltiplicata per c_{m-2} , ..., poi colla prima moltiplicata per $\pm c_0$. Così l'ultima colonna diventerà tutta di zeri, ad eccezione dell'ultimo elemento che diventerà $C(r)$. Ma allora si ottiene subito

$$rc_m^* R = C(r) \Delta.$$

Per ipotesi, il valore di Δ è dato da (7), dunque si ottiene

$$R = rc_m(r + r_1) \dots (r + r_m) \dots (r_{m-1} + r_m).$$

Nel secondo membro di questa formula figura il termine noto rc_m del polinomio $K(x)$, e vi figurano tutte le $\binom{m+1}{2}$ somme binarie, ottenute combinando le $m+1$ grandezze r, r_1, r_2, \dots, r_m . Ciò prova la generale validità della (7).

Da questa considerazione risulta chiaramente che l'annullarsi del determinante di Hurwitz, relativo ad un'equazione, accusa la presenza di qualche radice nulla di questa equazione, o di qualche coppia di radici opposte.

Risulta ancora un'altra verità (contenuta nel risultato di Hurwitz): se il determinante di Hurwitz relativo ad un'equazione a coefficienti reali non ha il segno di a_0 , allora l'equazione non può avere negative tutte le radici reali e le parti reali delle radici complesse (1).

3. Dopo queste premesse, riesce abbastanza semplice la dimostrazione del teorema che forma oggetto della presente Nota.

Le radici di $f(x) = 0$ siano x_1, x_2, \dots, x_n ; e quelle di $\varphi(x) = 0$ siano $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$. Fra la ξ_v generica e la x_v vale la relazione

$$(10) \quad \xi_v + y = x_v.$$

Se $Q(y)$ non ha i coefficienti (delle potenze di y) di ugual segno, allora non può avvenire che tutte le sue radici y_1, y_2, y_3, \dots abbiano le parti reali negative; ve ne sarà qualcuna per esempio $\eta + i\theta$, con parte reale η non negativa. Ma allora $\varphi(x) = f(x + \eta + i\theta)$, che ha $Q(\eta + i\theta) = 0$ per determinante di Hurwitz, non potrà avere tutte negative le sue radici reali e le parti reali delle sue radici complesse: ne avrà qualcuna $\alpha + i\beta$, colla parte reale α non negativa. Ma allora $f(x) = 0$ avrà la radice $\alpha + \eta + i(\beta + \theta)$, con parte reale non negativa. Ciò mostra, dunque, che, se $f(x) = 0$ ha negative tutte le sue radici reali e le parti reali delle sue radici complesse, allora il polinomio $Q(y)$, nella variabile y , deve avere tutti i coefficienti di ugual segno.

Ma tale condizione è anche sufficiente. Se, infatti, $f(x) = 0$ avesse qualche radice $\lambda + i\mu$, con parte reale λ non negativa, allora sarebbe $f(\lambda + i\mu) = 0$, e $\varphi(x) = f(x + \lambda)$ avrebbe la radice immaginaria pura $i\mu$; ma avrebbe anche la coniugata $-i\mu$, perchè ha i coefficienti reali; e $Q(\lambda)$, contenendo, per la (7), il fattore $i\mu - i\mu = 0$, dovrebbe essere nullo: dunque

(1) Si capisce che la reciproca di questa proposizione non è vera.

$Q(y)$ avrebbe la radice reale non negativa λ . Perchè ciò non avvenga, basta che i coefficienti di $Q(y)$ abbiano lo stesso segno.

Rimane con ciò stabilita una nuova risoluzione del problema di Hurwitz; essa può riuscire di per sè utile e pratica, ma non tanto per questo essa è notevole, quanto per le diverse connessioni che fin da ora fa apparire fra campi per verità poco esplorati.

Meteorologia. — *Sul comportamento del mese di giugno nell'andamento annuale della temperatura in Italia.* Nota di FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Da diversi studiosi è stato notato come verso la metà di giugno soglia verificarsi un abbassamento della temperatura. Ragona ⁽¹⁾ per Modena assegnò a tale abbassamento il periodo 30 maggio-12 giugno, De Giorgi ⁽²⁾ per Lecce il periodo 1 giugno-15 giugno, Eredia ⁽³⁾ per Catania il periodo 4 giugno-14 giugno. Rijkevorsel ⁽⁴⁾ notò come tale abbassamento soglia verificarsi in quasi tutta l'Europa nella prima decade, e Naccari ⁽⁵⁾ esaminando le temperature di Torino, Milano e Venezia concluse come tale abbassamento in Italia si estenda anche alla seconda metà.

In occasione di un notevole abbassamento di temperatura verificatesi nel giugno del 1903, Lancaster ⁽⁶⁾ rivolse un invito agli studiosi allo scopo di esaminare con più estensione tale fenomeno. Luizet ⁽⁷⁾, Moureaux ⁽⁸⁾, Gheorghin ⁽⁹⁾ apportarono il loro valido contributo esaminando le serie di osservazioni raccolte rispettivamente a Lione, Parc Saint-Maur (Parigi), Bucarest, e dalle quali risultò come l'abbassamento che si verifica intorno la metà di giugno, ha il vero carattere di un fenomeno periodico con carattere estensivo.

⁽¹⁾ Ragona D., *Andamento annuale della temperatura*. Roma, tip. Geminiana, 1876.

⁽²⁾ De Giorgi C., *Note statistiche sul clima di Lecce nel ventennio 1875-1894*. Lecce 1895.

⁽³⁾ Eredia F., *Sbalzi di temperatura e relazioni tra i massimi abbassamenti e i diversi elementi meteorologici*. Atti dell'Accademia Gioenia in Catania, serie III, volume XIII, (1900).

⁽⁴⁾ Van Rijkevorsel E., *Philosophical Magazine*, May, 1898.

⁽⁵⁾ Naccari A., *Intorno alle anomalie termiche dei climi di Torino, Milano e Venezia*. Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino, serie II, tomo XLIX, 1900.

⁽⁶⁾ Lancaster A., *Les refroidissements du milieu de juin depuis vingt-ans*. Ciel et terre, 1903.

⁽⁷⁾ Luizet M., *Sur les perturbations périodiques de la température en juin*. Ciel et terre, 1903.

⁽⁸⁾ Moureaux Th., *Sur les refroidissements et les réchauffements de la température en juin*. Société Météorologique de France, 1903.

⁽⁹⁾ Gr. Gheorghin G., *Le refroidissement du milieu de juin a Bucarest*. Jassy, 1905.

Si deve a Marten ⁽¹⁾ uno studio completo sull'argomento in questione. Egli esaminò le temperature di 101 città dell'Europa centrale (omettendo l'Italia) raccolte dal 1884 al 1893 e concluse come l'abbassamento della temperatura in giugno si presenti con caratteri periodici in tutta l'Europa, e vi è una tendenza a diminuire di intensità coll'aumentare della latitudine.

Invero durante l'anno si verificano diversi periodi anomali di abbassamento e di innalzamento della temperatura, e taluni sogliono presentarsi con una certa periodicità che la tradizione ha trasmesso a noi con nomi ricordanti le celebrazioni civili e religiose che in quelle epoche hanno luogo. Ma tutti questi periodi non sono generalmente verificabili, non interessano estese regioni, e non sogliono presentarsi con molta frequenza.

Poichè l'abbassamento osservato nel mese di giugno è stato notato in buona parte dell'Europa centrale e talvolta con intensa frequenza, è interessante esaminare se questo abbassamento si presenti con tale periodicità da costituire un vero fattore climatologico. Siffatta ricerca estesa ad una grande regione apporterà validi aiuti nel precisare meglio le nostre conoscenze sul clima della regione stessa.

Nella presente Nota si espongono i risultati di tale ricerca per l'Italia ove esistono abbondanti e ricche serie di osservazioni meteorologiche.

Nel 1866 gli Osservatori italiani vennero riordinati, adottarono un medesimo orario per le osservazioni e furono istituiti nuovi luoghi di osservazione in modo da comprendere tutta l'Italia; e a partire da tale anno si sono raccolti abbondanti dati termici che saranno prossimamente riuniti in una Memoria che verrà pubblicata negli Annali del R. Ufficio centrale di Meteorologia e Geodinamica.

Gli Osservatori che posseggono discrete serie di osservazioni sono 120; e poichè non tutti hanno il medesimo numero di anni di osservazioni, i valori medi, mediante il noto metodo di confronto, furono ridotti in modo da riferirsi al medesimo periodo.

Se l'abbassamento della temperatura in giugno ha un vero carattere periodico, esso deve verificarsi quasi annualmente e deve trovarsi traccia nei valori medi dedotti da un discreto numero di anni di osservazioni.

Il miglior modo di eseguire la ricerca sarebbe stato di esaminare le medie diurne; ma siccome non è stato possibile avere tali valori per tutte le località, si considerarono le medie decadiche.

Per ciascuna delle 120 città si determinarono le medie decadiche dei mesi di maggio, giugno e luglio riferibili tutte al medesimo periodo 1866-1906 e paragonando la temperatura di ciascuna decade con quella della decade successiva, a partire dalla 3^a decade di maggio fino alla 1^a decade di luglio, si determinarono le differenze qui sotto indicate che trascriviamo disponendo le città per regioni.

(¹) Marten W., *Ueber die Kälteruckfälle im Juni*. Abhandl. des Königl. Preussischen Meteor. Instituts Band, II. n. 3. Berlin 1903.

CITTÀ	MEDIE DECADICHE				CITTÀ	MEDIE DECADICHE			
	1 ^a giugno-3 ^a maggio	2 ^a giugno-1 ^a giugno	3 ^a giugno-2 ^a giugno	1 ^a luglio-3 ^a giugno		1 ^a giugno-3 ^a maggio	2 ^a giugno-1 ^a giugno	3 ^a giugno-2 ^a giugno	1 ^a luglio-3 ^a giugno
PIEMONTE					EMILIA				
Alessandria	+ 2,0	+ 0,1	+ 1,7	+ 1,8	Bologna	+ 2,1	+ 0,1	+ 1,8	+ 1,4
Asti	2,1	0,3	1,2	1,6	Castelnuovo	1,7	+ 0,1	1,9	0,7
Bra	2,1	0,2	2,2	0,8	Cesena	2,1	+ 0,1	2,0	1,4
Biella	1,6	0,4	1,7	0,9	Ferrara	2,4	- 0,3	1,9	1,1
Cuneo	2,0	0,1	2,1	1,1	Forlì	1,9	+ 0,2	1,9	1,1
Domodossola	1,8	0,2	1,7	1,0	Mirandola	2,2	+ 0,1	1,8	1,1
Fossano	1,8	0,3	1,8	1,3	Modena	1,9	0,0	2,0	1,2
Novara	2,2	- 0,2	2,1	1,1	Parma	2,1	0,0	2,1	1,0
Novi Ligure	2,1	+ 0,1	1,8	1,0	Piacenza	1,9	+ 0,1	1,8	0,9
Torino	2,0	0,3	1,8	1,0	Ravenna	2,0	0,0	1,4	1,6
Valdobbia	1,4	0,1	2,1	1,2	Reggio E.	2,0	+ 0,1	2,0	1,0
Vigevano	2,1	0,0	2,0	0,9	Sestola	2,4	+ 0,4	1,5	1,5
LOMBARDIA					TOSCANA				
Bergamo	+ 1,9	- 0,2	+ 2,2	+ 1,0	Arezzo	+ 1,8	0,0	+ 2,1	+ 1,4
Brescia	2,2	- 0,3	2,0	1,2	Camaldoli	2,1	- 0,1	2,0	1,1
Como	2,0	+ 0,2	1,7	1,2	Firenze	1,9	+ 0,1	2,0	1,0
Cremona	2,0	+ 0,1	2,1	0,9	Livorno	1,8	+ 0,4	1,8	1,0
Desenzano	1,9	- 0,1	1,6	1,7	Lucca	2,3	0,0	1,6	1,1
Mantova	2,1	+ 0,1	1,9	1,1	Massa M.	1,9	- 0,1	2,0	1,1
Milano	2,2	- 0,1	1,9	1,2	Pescia	1,9	- 0,6	2,6	1,0
Salò	1,9	+ 0,1	1,6	1,2	Pienza	2,2	- 0,3	2,3	1,1
Sondrio	1,9	- 0,1	1,9	1,0	Pisa	1,6	0,0	1,7	1,1
Stelvio	1,6	- 0,1	1,5	1,1	Pistoia	2,0	+ 0,1	2,0	1,2
VENETO					Prato	1,7	+ 0,2	1,9	1,2
Auronzo	+ 2,0	- 0,5	+ 2,0	+ 0,9	Siena	1,9	- 0,1	2,1	1,1
Bassano	2,3	0,4	2,0	1,2	Vallombrosa	1,6	0,0	1,8	1,2
Belluno	1,9	0,5	2,0	0,9	MARCHE E UMBRIA				
Conegliano	2,0	0,3	1,8	1,0	Ancona	+ 2,3	+ 0,2	+ 2,0	+ 0,9
Oderzo	2,2	0,4	2,0	0,8	Arcevia	2,0	+ 0,5	2,0	1,2
Padova	2,1	0,3	1,9	1,0	Ascoli	1,6	- 0,3	2,2	1,6
Rovigo	2,2	0,3	2,0	1,0	Fermo	1,9	- 0,2	2,2	1,3
Spinea	2,0	0,5	1,8	1,4	Jesi	1,9	+ 0,2	2,1	1,4
Treviso	2,2	0,3	1,9	1,1	Perugia	2,2	- 0,2	2,2	1,2
Udine	1,9	0,2	1,7	0,9	Pesaro	2,1	+ 0,4	1,5	1,1
Venezia	1,6	+ 0,1	2,0	1,0	S. Agata	1,5	+ 0,2	2,0	1,1
Verona	2,3	- 0,3	2,2	1,0	Urbino	1,9	+ 0,1	1,8	1,5
Vicenza	2,2	0,2	2,0	0,8	LAZIO E ABRUZZI				
LIGURIA					Aquila	+ 2,0	- 0,2	+ 2,2	+ 1,0
Alassio	+ 2,2	+ 0,4	+ 1,2	+ 1,2	Avezzano	2,2	- 0,5	2,6	1,1
Bargone	2,1	0,2	1,7	1,3	Ceccano	1,8	- 0,1	1,8	1,5
Chiavari	1,9	0,2	1,4	1,0	Chieti	2,1	0,0	1,9	1,4
Genova	2,0	0,1	1,4	1,2	Roma	1,8	+ 0,2	1,7	1,1
Savona	2,0	0,3	1,2	1,0	Teramo	1,7	- 0,3	2,1	1,4
Spezia	2,2	- 0,2	1,0	1,1	Tivoli	1,6	+ 0,1	2,1	1,1
					Velletri	1,6	+ 0,1	1,5	1,8
					Viterbo	1,6	+ 0,1	2,1	1,5

CITTÀ	MEDIE DECADECHE				CITTÀ	MEDIE DECADECHE			
	1 ^a giugno-3 ^a maggio	2 ^a giugno-1 ^a giugno	3 ^a giugno-2 ^a giugno	1 ^a luglio-3 ^a giugno		1 ^a giugno-3 ^a maggio	2 ^a giugno-1 ^a giugno	3 ^a giugno-2 ^a giugno	1 ^a luglio-3 ^a giugno
VERS. MERID. ADRIAT.					VERS. MERID. MEDITERR.				
Agnone	+ 2,0	- 0,4	+ 2,4	+ 1,1	Reggio C.	+ 1,6	+ 0,7	+ 1,4	+ 1,1
Bari	1,8	0,0	1,7	1,2	Torre del Gr.	1,7	0,1	1,3	1,0
Castellaneta	1,7	+ 0,8	1,5	1,6	Tropea	1,4	0,2	2,0	0,8
Foggia	2,0	+ 0,4	1,8	1,5					
Gallipoli	1,0	+ 0,7	1,0	1,3	ISOLE				
Lecce	2,1	+ 0,7	1,2	1,1	Ischia	+ 1,7	+ 0,5	+ 1,4	+ 1,0
Pomarico	2,1	- 0,1	2,4	1,5					
VERS. MERID. MEDITERR.					Caltanissetta	1,9	0,6	2,3	0,8
Avellino	+ 1,5	+ 0,2	+ 1,6	+ 0,8	Catania	1,8	0,9	1,7	1,3
Benevento	1,8	0,0	2,0	1,0	Girgenti	1,6	0,5	1,9	1,3
Caserta	1,6	+ 0,1	1,9	1,1	Messina	1,5	0,5	1,8	0,9
Deserto M.L.	2,2	0,3	1,7	1,4	Mineo	1,9	0,8	1,6	2,0
Elena	1,3	+ 0,3	1,9	1,3	Palermo	1,4	0,4	1,8	0,9
Montecassino	1,7	- 0,2	2,3	1,2	Riposto	1,6	0,8	1,3	1,3
Montemurro	1,5	- 0,2	2,7	1,2	Siracusa	1,6	1,1	1,8	0,7
Montevergine	1,6	- 0,5	2,4	1,4	Termini	1,1	0,1	1,9	1,4
Napoli	1,7	+ 0,1	1,7	1,1	Trapani	1,3	0,4	1,5	0,9
Portici	1,6	0,1	1,7	1,0	Sassari	2,1	- 0,2	1,9	1,2
Potenza	1,8	- 0,3	2,2	1,1	Cagliari	1,5	+ 0,3	2,0	1,0

Percorrendo le superiori cifre risulta come generalmente la differenza tra la temperatura della 1^a decade di giugno e la temperatura della 2^a decade raggiunge valori molto inferiori a quelli ottenuti per la decade precedente e per la seguente.

Cosicchè possiamo concludere come generalmente in Italia si verifichi un abbassamento di temperatura nella 2^a decade di giugno; e poichè tale abbassamento termico si manifesta nei valori medi di quarantuno anni, dobbiamo concludere come esso rappresenti una diminuzione termica costante, e perciò una particolarità costante dell'andamento annuale della temperatura.

E siccome tale fenomeno ha il carattere di generalità sarà interessante esaminare come si comportino le singole regioni dell'Italia. A tal'uopo nell'unità figura diamo una rappresentazione di tali differenze indicando con varie tinte le regioni ove la differenza di temperatura tra quella della 1^a decade di giugno e quella della 2^a decade di giugno è negativa, o compresa tra + 0,1 e + 0,3, o tra + 0,4 e + 0,7, o tra + 0,8 e + 1,0.

Riesce facile vedere come sul Veneto, sulla Lombardia e sulla parte centrale dell'Italia media e inferiore, la differenza è negativa, ossia in queste regioni l'abbassamento termico della 2^a decade di giugno è molto

intenso. Nel Piemonte la differenza aumenta e così pure lungo il versante tirrenico e nelle regioni dell'Italia centrale attigue alla catena appenninica. Sull'Italia inferiore l'abbassamento termico è più sensibile lungo il versante adriatico.



Progredendo verso il sud, troviamo valori delle differenze più elevati e nell'estrema regione SE della Sicilia, le differenze raggiungono cifre più elevate, ossia al sud l'abbassamento termico si manifesta con minore intensità.

Pertanto possiamo dire come sull'Italia superiore l'abbassamento termico della 2^a decade di giugno si presenta con caratteri più spiccati di quanto si verifica sull'Italia inferiore e sulla Sicilia.

Se esaminiamo la distribuzione barometrica in Europa quale risulta dalle pregevoli carte dell'Hann, osserviamo come nel mese di giugno si trovi una area di bassa pressione in Russia e un'area di elevata pressione sulla Spagna

e sulle coste europee occidentali. Con tale disposizione sull'Europa centrale domineranno i venti di N e NW, mentre sul Mediterraneo e in special modo sulle regioni poste a sud, i venti saranno intorno a W e SW.

Per spiegare questa costanza nell'abbassamento della temperatura durante la 2^a decade di giugno, è da supporre che in tale epoca le aree di bassa e di elevata pressione si rinforzino in modo che, per l'aumentato gradiente, le correnti aeree provenendo dalle regioni fredde e spirando con maggiore intensità, apportino diminuzione di temperatura, e tanto più sensibile quanto più fredde sono le regioni dalle quali spirano i venti.

L'orografia della regione influisce grandemente sulla distribuzione di tale fenomeno. E difatti il minore abbassamento che si nota in Piemonte e in Lombardia, rispetto al Veneto può essere dovuto all'ostacolo presentato alle correnti aeree dalla catena alpina di queste regioni; e il minore abbassamento delle regioni costiere rispetto alle regioni interne dell'Italia peninsulare sarà dovuto all'azione del mare che contribuisce grandemente a diminuire le oscillazioni termiche.

In certi anni però la distribuzione barometrica ora accennata, potrà presentare caratteri più intensi, per cui l'abbassamento termico risulta in modo più spiccato e tale da richiamare l'attenzione. E difatti se esaminiamo, come ha fatto Marten, le distribuzioni barometriche di tali epoche, troviamo confermato quanto ora abbiamo notato.

Cosicchè, concludendo, l'abbassamento della temperatura nella 2^a decade di giugno costituisce un vero carattere climatologico delle città italiane poste specialmente al nord; e debbono ritenersi pertanto come eccezionali quelle annate nelle quali tale abbassamento non si verifica.

Mineralogia. — *Sopra una nuova specie di vanadato nel giacimento cupriferò di Bena (d) e Padru presso Ozieri, in provincia di Sassari.* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Nel giacimento cupriferò di Bena (d) e Padru nelle immediate vicinanze di Ozieri, in provincia di Sassari, che già figura nella letteratura mineralogica isolana per ben cinque specie minerali nuove per l'isola bella e non ancora trovate in alcun altro punto d'Italia (¹), dal 1905, epoca della mia ultima Nota (¹) sopra quel giacimento, così interessante per la scienza, le lavorazioni procedettero sempre assai lente e disordinate, e troppe volte

(¹) *Centrolite, Mimetite, Vanadinite, Descloizite e Stolzite.*

(²) *La Centrolite nel giacimento cupriferò di Bena (d) e Padru presso Ozieri (Sassari).* R. Acc. dei Lincei. Rendic., vol. XIV, 1° sem., serie 5^a, fasc. 12°. 1905.

furono sospese ed anche per lunghissimi intervalli, sempre purtroppo per causa di mancanza d'accordo fra i soci, per quella discordia, che è il perenne ed il massimo flagello di questa tanto bella, ma anche tanto povera terra, come ebbi già a stamparlo altra volta ⁽¹⁾.

Si noti che tutte le volte, nelle quali si sono ripresi i lavori, sempre è comparso qualche cosa di nuovo per la mineralogia sarda. Così nella ripresa dei lavori al 1 settembre 1908 si ebbero assai soddisfacenti risultati per l'industria del rame, essendosi rinvenuti bei straterelli, riccamente mineralizzati, non solo in *crisocolla*, ma anche in *calcosina*, mescolata sempre a *calcopirite*. La traversa ovest, che è quella che, spingendosi in tale direzione dai 5 ai 6 metri, mi offriva qualche anno prima la *centrolite*, oltre le altre specie minerali in calce accennate ed a suo tempo descritte, fu continuata senza deviamiento nella ferma speranza di ritrovare anche da questo lato le stesse rocce con minerali di rame, ad onta che alcuni ingegneri, proprio di miniere, avessero dato il parere contrario per credere assolutamente sterile il proseguimento.

Si attraversarono così schisti, calceschisti, granuliti, ed anche mica-schisti gneissici con vene di quarzo, ed a metri 13,80 si rinvennero nuovamente ed assai bene mineralizzate tali rocce, e meglio forse che all'incrocio. In una mia breve e fugace visita lassù il 6 giugno 1909 ho visto qualche strato così ricco in *calcosina* e *calcopirite*, da far aprire il cuore alle più belle speranze.

Ma non è questo che mi preme qui di far conoscere, quanto il fatto che nei micaschisti gneissici, che s'incontrano fra i 12 ed i 13 m. della stessa galleria e particolarmente sulla destra si veggono delle chiazze cristalline di un nero vellutato brillante, a guisa di aggregati cristallini, che ad occhio e croce m'avrebbero portato a pensare ad una *descloizite*, se il colore non fosse stato nero, e se insieme avessi trovato cristallini di *vanadinite*, che sempre avevo trovato accompagnare la *descloizite* nel primo e secondo ritrovamento. Ma oltrechè la roccia, in cui s'annida la nuova sostanza, è diversa da tutte le contemplate finora, il colore delle nuove croste è, come dissi, nero di velluto, mentre le *descloiziti*, finora esaminate, si presentarono gialle e verdi e rossastre, anche qualche volta rosse oscure, ma mai nere: aggiungerò ancora che precedentemente in tutti gli esemplari avuti, la *descloizite*, oltre essere sempre accompagnata dalla *vanadinite*, lo era talora anche dalla *mimetite*, mentre nelle macchie nere sul micaschisto gneissico non abbiamo ombra nè dell'una, nè dell'altra delle specie minerali accennate: solo quelle segregazioni o croste cristalline nere, sono qua e là accompagnate da qualche lamella o gruppetto di mica gialla, la quale qualche volta, sebbene rara-

⁽¹⁾ *Vanadinite, Descloizite, Mimetite e Stolzite della miniera cuprifera di Bena (d) e Padru presso Ozieri (Sassari)*. R. Acc. dei Lincei. Rendic. vol. XIII, 2° sem., serie 5^a, fasc. 1°, 1904, pag. 50.

mente, si sovrappone in massecole alle stesse incrostazioni nere cristalline.

Colla pazienza di un certosino e colla prudenza e cautela impostemi dalla poca quantità della nuova sostanza ho proceduto all'esame dei suoi caratteri fisici e chimici, e devo confessare che tutti i saggi fatti hanno confermato nella sua composizione il vanadio, il piombo, il rame, il ferro ed il manganese con esclusione assoluta del cloro e dell'arsenico.

A cominciare dagli aggregati minutamente cristallini, che sembrano identici a quelli, già descritti da me, e così bene studiati dall'Artini ⁽²⁾, sebbene di color diverso e, come già ho ripetuto, mai accompagnati dalla *vanadinite*, tutte le prove mi portarono a pensare ad una nuova specie di *descloizite*.

La nuova sostanza presenta una durezza inferiore a quella della calcite come le *descloiziti* descritte nella mia Nota accennata, ma il peso specifico alla temperatura di 10°,5 C. si mostra diverso, perchè avrebbe dato al collega prof. Guglielmo per una quantità di sostanza, che non oltrepassava gr. 0,1955, semplicemente 5,716, densità non solo di molto inferiore alle *descloiziti* descritte, per le quali sarebbe risultato eguale a 6,40 alla temperatura di 12° C., ma ancora inferiore a tutte quelle riportate nelle analisi del Dana, che andrebbero da 5,856 a 6,202 ⁽³⁾. Dissi allora che quell'enorme peso specifico, che superava di circa 0,2 il massimo peso specifico presentato finora dalle *descloiziti* conosciute, m'induceva a sospettare che nella piccola quantità sperimentata vi potesse essere la mescolanza di due od anche più vanadati, od almeno che una certa quantità di uno o più vanadati differenti da quello della tipica *descloizite* esista magari allo stato di impregnazione nello stesso minerale o nella roccia, che lo comprende, ciò che forse si avrebbe potuto scoprire con altro materiale, che disgraziatamente non venne.

La polvere è giallo-verdastra, la lucentezza è resinosa-metallica brillante. Fonde nel tubo chiuso dando qualche gocciolina d'acqua: nel tubo aperto svolge qualche vapore bianco, forse per la presenza di un po' di antimonio. Fonde alla semplice fiamma di una candela in uno smalto oscuro, quasi nero; anche sul carbone fonde parzialmente gonfiandosi e mostra l'aureola gialla dell'ossido di piombo. Col borace alla fiamma riducente la perla è verde: col sal di fosforo è di un bel verde-smeraldo o verde-cromo alla fiamma riducente, mentre solo a caldo mostrasi giallognola alla fiamma ossidante, divenendo questa perla verde-chiara a freddo; coll'aggiunta di un po' di nitro vedesi la perla meglio colorata in giallo, sempre però a caldo, divenendo leggermente verdognola o quasi incolora a freddo. Nell'acido nitrico diluito si scioglie facilmente e così nell'acido cloridrico, colorando la soluzione in giallo-verdastro.

(1) *Vanadinite, descloizite, ecc.*, pagg. 46 e 47.

(2) *A System of Mineralogy*. New-York, 1893, pagg. 788-789.

Intanto un dilettante di chimica mi consumava circa tre decigrammi della sostanza, confermando l'anidride vanadica, il piombo, il rame, con molto dubbio lo zinco, l'anidride fosforica, l'acqua, ma mi trovava col manganese e col ferro molte altre basi, facendomi deplorare non solo il tempo perduto, ma più ancora la preziosa sostanza andata.

Se a questo disastro pseudo-scientifico si aggiunga il basso peso specifico, dato dal minerale formante le croste nero-vellutate, si comprenderà facilmente come fossi indotto a pregare pressantemente il sig. Zappareddu, perchè facesse tutto il possibile per mandarmene altri campioni, e per non essere frainteso in scatola raccomandata, come campione senza valore, inviai a lui il più bello dei pochi e piccoli esemplari, che mi restavano. Devo dire che mercè le ricerche del sig. Pintus ebbi un sollecito invio, ma con mia immensa sorpresa, nella molta roba mandatami trovai solo qualche frammento del minerale desiderato insieme coll'esemplare inviato per campione, giacchè invece ho rinvenuto molti pezzi di calcare con mosche di blenda, altri di calcopirite e di pirite, che forse furono prese per aurifere o addirittura per oro, e vari campioni di schisti, ricchissimi in massecole di mica gialla, e si comprende, colla preghiera di saper dire, che cosa contenevano tutti quei sassi. Solo in qualche frammento dello schisto micaceo, ricco in quarzo, probabilmente a contatto coi micaschisti gneissici, contenenti il nuovo vanadato, ho trovato delle croste nere, prive di lucentezza, in forme dendritiche o in massecole reniformi, dello spessore anche di qualche millimetro, alle volte in gruppetti mammellonari, sollevantisi in taluni punti fino ad alcuni millimetri sulla stessa roccia. là dove predomina il quarzo, incrostazioni ricche in manganese, ma sulle quali la prudenza m'impone di conservare il massimo riserbo, sempre per la poca quantità del materiale a mia disposizione. Sebbene tali incrostazioni si trovino particolarmente sul quarzo, pure tengo un campioncino colla spalmatura nera, sempre senza lucentezza e lievemente mammellonare sulla superficie del micaschisto dove vi è concentrazione di mica gialla.

Volli approfittare dell'occasione, nella quale inviavo in dono al capitano Alberto Pelloux, tanto benemerito della mineralogia sarda, alcuni campioncini di *mimetite*, *vanadinite* e *descloizite*, che mi aveva richiesto per la sua collezione particolare, mandandogli fin dal luglio 1909 anche qualche campioncino del nuovo vanadato. L'illustre uomo mi perdonerà, se qui trascrivo testualmente quanto mi scriveva con sua lettera del 5 agosto 1909:

« I cristalli del nuovo vanadato molto assomigliano a quelli descritti dal prof. Artini, della *descloizite* di Bena (d) e Padru, come ho potuto vedere, non solo dalla descrizione, ma anche osservando il bell'esemplare di *descloizite*, che Ella gentilmente mi diede. Premetto che il comportamento ottico è identico, poichè anche nella *descloizite* non mancano cristalli, che per riflessione sono di un bel nero vellutato, mentre per trasparenza anche questi sono giallo-verdastri.

« Le faccie osservate sono (111) (130) (110) (100) (010). Il pinacoide (010), costantemente presente, manca nella *descloizite* di Bena (d) e Padru, mentre il prisma (130), il di cui simbolo, dato dubitativamente dall'Artini, ho potuto accertare con la misura dell'angolo (130): ($\bar{1}$ 30), che è rappresentato da faccette piccolissime in questo minerale, ha grandezza pressochè uguale a quella della piramide (111) nel nuovo vanadato. Per contro la faccia *m* (110) è raramente presente e sempre si mostra, come una sottilissima striscia.

« Mi riservo di trasmetterle l'elenco degli angoli misurati non appena ne avrò eseguito il controllo ».

Ed infatti colla sua lettera del 14 dello stesso mese mi scrive: « Le confermo le mie osservazioni sul nuovo vanadato. L'angolo (130):(010) = $27^{\circ} 45'$ per la misura migliore ottenuta al goniometro-microscopio (il teorico = $27^{\circ} 38'$). L'angolo piano AB [vedi fig. 1 del prof. Artini ⁽¹⁾], misurato tra i fili del micrometro mi ha dato valori fra $128^{\circ} 8'$ e $128^{\circ} 55'$, mentre teoricamente dovrebbe essere di $128^{\circ} 49'$ ».

Riscrissi lassù a quei signori pregandoli caldamente di far nuove ricerche per conto mio, chè avrei pagato io le spese. Ebbi alla fine di marzo una cassetta ed un pacco, ma solo questo ultimo contenente alcuni dei campioncini, da me desiderati, e che nel maggio inviai in continente ad un chimico di fiducia colla preghiera di ripetere l'analisi, che ebbi verso la metà del luglio 1909. Confesso francamente che essa non mi persuase, non solo per la mancanza dello zinco, ma più ancora per l'enorme quantità di manganese e di ferro e pel quantitativo in piombo di molto scemato. Ringraziandolo, lo pregai perchè mi dicesse, se aveva ricercato l'anidride fosforica, il cloro, l'arsenico e qualche altra base, assicurandolo che tutto sarebbe stato stampato a tempo opportuno col suo nome. Non ebbi purtroppo a questa mia lettera alcuna risposta: devo però per amor del vero dichiarare che l'analisi fu eseguita sopra gr. 0.2417 di sostanza, quantità un po' troppo esigua per un'analisi sicuramente esatta, ed è questa una delle ragioni per la quale non la riproduco.

Nella mia visita fugace del 6 giugno 1909 ho potuto raccogliere altri pochi esemplarini, dai quali cercai levare tutto quello, che fu possibile delle croste nere, polverizzando non solo i frammenti di roccia rimasta, ma anche gli altri, che mi erano serviti per levare il materiale consumato, e trattando la polvere coi liquidi densi. Così ho potuto avere qualche grammo di sostanza, non tutta certamente appartenente al nuovo vanadato, come il titanio in discreta quantità nella roccia e che ha servito al dott. Manis, attualmente mio assistente, pei saggi qualitativi, impresi nei primi mesi di quest'anno.

(¹) Vedi Nota citata: *Vanadinite, descloizite, mimetite e stolzite della miniera cupriferi di Bena (d) e Padru presso Ozieri (Sassari)*. R. Acc. dei Lincei. Rendic. vol. XIII, 2° sem., serie 5ª, fasc. 1°, 1904, pag. 46.

Ma intanto mi annunciava il Pintus di aver trovato il 7 giugno, proprio il giorno dopo la mia visita, nella prosecuzione dello scavo della galleria ad ovest e precisamente a 27 metri dalla sua imboccatura, dei puntini neri lucenti sopra il quarzo, rassomiglianti alla mia *centrolite*, e me ne mandava alcuni esemplarini insieme a qualcuno colle incrostazioni nere cristalline, da me tanto desiderate.

Erano minute massecole sferulitiche o meglio rosette microscopiche oscure, disseminate sopra il quarzo, generalmente nere, dalla lucentezza resinosa, ma talvolta coperte da una patina giallastra silicea-ferruginosa, che mascherava il colore nero piceo per riflessione e toglieva la lucentezza.

Mentre mi lusingava *optatam contingere metam*, ecco per sommo di sventura il 15 giugno il Pintus vittima di un infortunio in galleria, con frattura della testa, del peroneo di destra e molte contusioni. La gravità delle ferite, riportate dal povero uomo, e la sua avanzata età mi persuasero che lo studio del mio nuovo vanadato doveva subire forse un lungo periodo di stasi.

Infatti solo alla fine del febbraio passato il bravo uomo potè ritornare con grande fatica alla miniera, e devo mostrargli la mia gratitudine per essersi occupato subito di far ricerche per accontentare i miei desideri, rimasti purtroppo in riposo per tanti mesi. Il 2 marzo per pacco postale il sig. Zappareddu mi fece avere quanto il Pintus aveva raccolto per me nella galleria ovest, detta di S. Antonio; ma mentre trovai vari esemplari dell'ultimo minerale a sferulette sul quarzo del 7 giugno 1909, nulla rinvenni del vanadato, per me certamente pel momento di maggior importanza dell'altro, che formerà argomento di nuova mia breve Nota.

Deluso nella mia aspettativa, e comprendendo purtroppo che assai poco avrei potuto sperare anche dal povero Pintus, per le tristissime condizioni, che non gli permettevano di andare a Bena (d)e Padru, scrissi al sig. Zappareddu il 3 marzo, rinviandogli in scatola raccomandata, come campione senza valore, il più bello esemplare che mi rimaneva del nuovo vanadato e colla esplicita preghiera di prendere due operai per conto mio, di mostrar loro l'esemplare inviato e con questo alla mano di condurli alla discarica, di lavare i frammenti delle rocce oscure nell'abbondante acqua, che corre colà, di mettere da parte per me tutti i frammenti delle rocce, che portassero quelle macchie nere e di mandarmi il materiale raccolto, al più presto possibile, insieme colla nota delle spese sostenute per me, perchè la sostanza esaminata, ma non ancora ben determinata, sempre per insufficienza di materiale, era del massimo interesse per la scienza.

Fu tutto inutile e compresi dover fare il sacrificio dei pochi esemplari che ancora mi restavano, per venire ad una conclusione per questa sostanza, che mi preoccupava da due anni e che forse i posteri potranno studiare e determinare meglio di me, dolente di non poter offrire che solo a qualcuno dei nostri Musei nazionali un campioncino col nuovo vanadato.

Isolata tanta sostanza, che potesse servire per un'analisi quantitativa, polverizzata e purificata quanto meglio si potè, fu analizzata dal dott. Silvio Manis, che avrebbe ottenuto per essa:

V_2O_5	19,87
P_2O_5	0,18
PbO	53,76
ZnO	2,45
CuO	13,13
Fe_2O_3	6,54
MnO	0,05
H_2O	3,45
		<hr/>
		99,43

Secondo tale analisi dobbiamo dire che la nostra sostanza, più che una *descloizite cuprifera*, è un vanadato di piombo, rame e ferro con poco zinco e pochissimo manganese. Infatti con una quantità così forte di ferro 6,54 % e così piccola di zinco 2,45 %, non si potrebbe dire il nostro minerale una *descloizite* assai ricca in rame, nessuna delle analisi del Dana offrendo la quantità 13,13 della nostra, avvicinandosi più di tutte quella di Tombstone, che ha dato $CuO = 11,21$, accordandosi poi con questa abbastanza bene anche pel peso specifico uguale a 5,88, oltrechè si avvicinerebbe più di tutte le altre per lo zinco, mentre pel piombo sarebbe in difetto e per l'anidride vanadica in eccesso, ma quella presenta solo tracce di ferro, mentre la nostra ne contiene niente meno che 6,54, e poi per la *descloizite cuprifera* di Tombstone abbiamo 1,10 di anidride arseniosa, mentre la nostra sostanza s'è mostrata negativa per As_2O_5 .

Non possiamo paragonare il nostro minerale colla *brackebuschite* di Cordoba nella Repubblica Argentina, perchè mentre pel ferro s'accorderebbe abbastanza bene, difetterebbe pel piombo e più ancora per l'anidride vanadica di molto superiore nella *brackebuschite*, che contiene poi minime quantità di rame e molto manganese.

Confrontando la nostra sostanza colla *psittacinite*, potrebbe identificarsi con essa per l'anidride vanadica e pel piombo, ma non pel rame, assai più abbondante nella *psittacinite*, andando da 16,10 a 18,44, ma delle 7 analisi date dal Dana 4 mancano del ferro, arrivando per le altre 3 da 0,39 a 0,82 mentre per lo zinco la massima quantità fu calcolata in 1,53. Tanto meno poi regge il confronto il nostro minerale colla *mottramite*, vanadato di piombo e rame, pure di color nero vellutato, colla polvere gialla e colla lucentezza resinosa, perchè il quantitativo in rame arriva fino a 21,02 ed il ferro, lo zinco ed il manganese in blocco sono dati nella quantità di 2,52, mentre per le nostre croste cristalline sarebbe di 9,04.

Per conseguenza il nostro minerale, isomorfo colla *descloizite*, non trovando fra tutti i vanadati conosciuti nessuno, che manifesti una composizione

colla quale rigorosamente si possa paragonare, e specialmente per la ricchezza in ferro e per la povertà in zinco, credo lo si debba considerare come specie minerale nuova. Ad essa mi riservo di dare il nome il giorno, nel quale con nuove indagini si arriverà a trovare altra sostanza, che permetta una più rigorosa analisi, un'analisi almeno di controllo, per vedere se le percentuali calcolate debbano essere conservate, e più ancora per vedere, se in essa esistano delle lievi quantità di Si_2 , di Al_2O_3 , di CaO di MgO , ecc., che compariscono nella *psittacinite* e nella *mottramite*, o si debbano effettivamente considerare quelle piccole quantità come vere impurità.

Chimica. — *Studii sulla capacità degli ossidrili alcoolici a formare complessi* ⁽¹⁾. Nota I di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In alcune esperienze che sono in corso di pubblicazione ho osservato che l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi della serie grassa non solo non restano indifferenti nella salificazione, ma vi possono partecipare saturando anche valenze principali. Ho voluto intraprendere lo studio sistematico del comportamento di questi acidi per vedere in modo preciso se la funzione dell'ossidrile si limitasse a rafforzare solamente il grado di acidità dell'H carbonilico, oppure si estendesse anche alla sostituzione di valenze primarie o secondarie.

Già Paul Calame ⁽²⁾ aveva osservata l'anormale dissociazione del lattato di rame il quale è meno dissociato dell'acetato di rame non ostante che l'acido acetico fosse più debole dell'acido lattico. Questo è stato spiegato ammettendo una diversità di costituzione senza fare ulteriori ricerche.

H. Ley e O. Erler ⁽³⁾ hanno esaminati i sali di rame degli acidi fenol-solfonici e ossibenzoici ed hanno constatato che i sali normali di questi acidi sono fortemente dissociati, e che per azione dell'ammoniaca essi danno origine a sali complessi in cui il rame ora è componente dell'anione, ora del catione, ma questo è in intima relazione con la posizione dell'ossidrile. Gli autori per spiegare questi fenomeni sono stati obbligati ad ammettere la partecipazione dell'ossidrile alla formazione dei sali.

Io ho incominciato con lo studio di sali che gli acidi glicolico e lattico formano col cromo.

La preparazione di questi sali è semplicissima, ma la loro purificazione è stata molto difficile; essa mi ha portato via una grande quantità di tempo,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Z. f. phys. Ch. 27, 407.

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch. 56, 401.

di questo facilmente ci si persuade se si pensa che le loro soluzione nella concentrazione non cristallizzano, ma divengono masse dense dell'aspetto della pece.

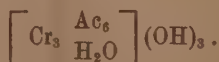
Ho preso l'idrato di cromo di fresco precipitato e lavato e l'ho sciolto a b. m. negli acidi lattico e glicolico finchè è stato possibile. Assicuratomi che $\text{Cr}(\text{OH})_3$ non passava più in soluzione, ho filtrato e portato a secco su H_2SO_4 nel vuoto. Le masse solide così ottenute, polverizzate, sono state sottoposte a un prolungato lavaggio con alcool e con etere per allontanare le tracce di acidi rimaste eventualmente incluse. Ma non riuscendo allo scopo con questo mezzo, ho ripetutamente precipitato il sale dell'acido glicolico da soluzione acquosa con alcool e quello dell'acido lattico da soluzione alcoolica con etere. Infine le rispettive soluzioni dei sali così purificati furono portate a secco su H_2SO_4 nel vuoto e polverizzate. Sono masse amorfe, verde-cupo, fortemente igroscopiche, solubilissime in acqua; assorbono con tanta avidità e rapidità l'umidità che lasciate all'aria dopo poco tempo le masse solide diventano sciroppose. Questo era un gravissimo inconveniente che mi impediva di fare pesate esatte, ma ho superate le difficoltà soddisfacentemente disponendo ogni volta tutto in modo da poter pesare esattamente e rapidamente.

I due sali risultarono dall'analisi della stessa composizione: $\text{Cr}_4\text{Ac}_7(\text{OH})_5$, in cui Ac è il radicale acido. Dei sette Ac solo uno è allo stato ionico e può essere sostituito con altri radicali acidi; infatti quello dell'acido lattico l'ho sostituito per mezzo dell'acido nitrico fumante con NO_3 dando luogo al sale $\text{Cr}_4\text{Ac}_6\text{NO}_3(\text{OH})_5$.

Che i sali si scindano in due ioni l'ho potuto dedurre dalla conducibilità molecolare e dai dati crioscopici. Ma prima di esporre i risultati sperimentali e poi l'interpretazione data alla costituzione del radicale complesso tetracromico è indispensabile premettere alcune notizie sui sali complessi del cromo preparati da Weinland e Werner.

R. F. Weinland ⁽¹⁾ trattando a caldo l'acido cromico con l'acido acetico ottenne dei sali ben cristallizzati di un verde più o meno cupo, i quali per tre atomi di cromo trivalente, contenevano sette radicali di acido acetico e 1, o, 2 molecole di acido cromico. Essi con un sale di piombo solubile davano cromato di piombo, ma non precipitavano $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nè con ammoniaca all'ebollizione, nè con soluzione di soda a freddo; con questa soltanto dopo lunga ebollizione si separava tutto il $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Esaminati questi sali il Weinland ritenne che fossero cromato-acetati di una esacetato-tricromobase triacida:



(¹) Ber. d. d. Chem. Ges. 41, 3236.

Di questa preparò un biacetato, un cloruro-acetato, un bicromato-acetato, un cloroplatinato-acetato, ecc., cioè sali primari, secondari e terziari. Ottenne anche la base libera trattando il cloruro-acetato con ossido di argento; e osservò essere una base molto poco stabile, che appena preparata ha reazione alcalina e forma con l'acido cloroplatinico il cloroplatinato caratteristico.

Anche il Werner ⁽¹⁾ sciogliendo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in acidi formico, acetico, propionico ecc., ottenne sali primari di questa base. Egli però riteneva i due ossidrili come facenti parte del catione complesso.

Ulteriormente il Weinland ⁽²⁾ ha dimostrato con più sicurezza la pluriacidità di questa base preparandone dal biacetato, ottenuto dal cromato-acetato e acetato di piombo, il monoacetato e il triacetato. Quest'ultimo l'ottenne trattando il biacetato secco con acido acetico glaciale privo d'acqua in etere assoluto.

Al catione di questi sali Weinland attribuisce alcune molecole di acqua, però quante in realtà ne contenga non è ancora ben definito.

Essendo quindi fuori dubbio l'esistenza di un catione di questo tipo, mi è sembrato logico il ritenere che i miei sali avessero la stessa costituzione. Quindi io ho ammesso che tre atomi di Cr, sei radicali acidi e 2OH formassero il catione al quale fosse addossata una molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e il settimo radicale acido formasse l'anione.

Che il $\text{Cr}(\text{OH})_3$ stia attaccato al catione è fuori dubbio, poichè il lattato dell'esalattato-tricromo-base con acidi nitrico fumante a b. m. sostituisce NO_3 solamente e semplicemente al radicale dell'acido lattico ionico senza punto alterare il catione complesso.

Inoltre questi sali precipitano $\text{Cr}(\text{OH})_3$ solo se bolliti lungamente con soluzione concentrata di NaOH , la quale a freddo lascia le loro soluzioni completamente limpide.

La costituzione data sarebbe giustificata anche dal fatto che essi si ottengono in modo completamente analogo a quelli del Weinland e del Werner.

Ora come si potrebbe spiegare questo addossamento della molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ al catione complesso?

I sei radicali acidi che fanno parte del catione contengono sei ossidrili, i quali debbono necessariamente conferire a tutto il complesso tale carattere acido che non solo impedisce alla base la formazione di sali secondari e terziari, ma fa sì che un'altra molecola di $\text{Cr}(\text{OH})_3$ possa essere fortemente legata ad esso. Quindi gli ossidrili alcoolici di questi acidi oltre a partecipare alla formazione di un complesso interno con gli ossidrili basici, sono capaci di attaccarsi con una base pluriacida. Se questo attacco ora avvenga

⁽¹⁾ B. d. d. Ch. Ges. 41, 3447.

⁽²⁾ B. d. d. Ch. Ges. 42, 2997.

con eliminazione di acqua o no io non posso concludere, poichè l'acqua potrebbe formarsi e restare legata al sale, come del resto i citati autori hanno trovato in complessi simili, nei quali alcune molecole di acqua fanno parte del catione.

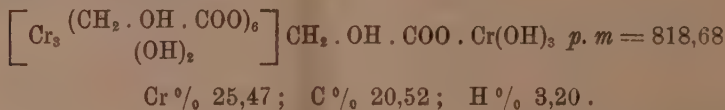
In fine trovo opportuno far notare, che altri radicali elettronegativi, come gli alogeni (Cl, Br) non sono capaci di simile comportamento; infatti i cloro- e bromo-derivati dell'acido acetico danno, secondo quanto dice il Werner (loc. cit.) complessi come quelli dell'acido acetico.

GLICOLATO BASICO DELL'ESAGLICOLATO-TRICROMO-BASE.

Si è ottenuto, come già si è detto, sciogliendo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in acido glicolico e poi precipitando la soluzione acquosa con alcool. È un sale verde scuro, che sciolto in acqua dà soluzioni verdi tendenti al violetto; è insolubile in alcool e in etere. Non precipita nè con NH_3 , nè con soda a freddo; quest'ultima solo dopo prolungata ebollizione. Sottoposto all'analisi dette i seguenti risultati:

0,1117 gr. di sostanza	dettero	Cr %	25,50
0,2341 " " "	" " "	" "	25,39
0,0892 " " "	" " "	C %	20,67 ; H % 3,35
0,0691 " " "	" " "	" "	20,13

Calcolato per la formula



Questo sale in soluzione acquosa diluita è scisso in due ioni come si deduce dai seguenti dati crioscopici e di conducibilità elettrica:

gr. 0,0944 di sostanza in 21,35 gr. di H_2O dettero un abbassamento di $0,02^\circ$ da cui si calcola un peso molecolare 409, la metà di 818;
gr. 0,6613 di sostanza in 27,84 gr. di H_2O dettero un abbassamento di $0,105^\circ$ da cui si calcola un peso molecolare 418,5.

Avendo sciolto 0,2993 gr. di sostanza in cm^3 100 di H_2O bidistillata, corrispondente alla diluizione di gr. 818,68 in litri 257,56, si calcola una conducibilità molecolare di 57,43 cioè dell'ordine di grandezza di un sale biionico.

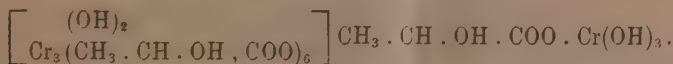
LATTATO BASICO DELL'ESALATTATO-TRICROMO-BASE.

Si ottenne come il precedente. È un sale verde, solubile in acqua e in alcool; la soluzione acquosa è verde-cupo. Verso la soda e l'ammoniaca

si comporta come il glicolato. È molto igroscopico tanto che io non sono riuscito per questo sale ad ottenere percentuali esattamente corrispondenti a quelle calcolate per la formola anidra; esse corrispondono a quelle del sale con circa $5\text{H}_2\text{O}$:

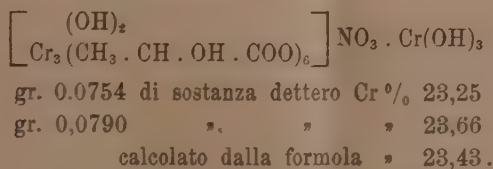
Trovato			Calcolato pel sale anidro
gr. 0,0972 di sostanza	dettero	Cr % 20,85	Cr % 22,74;
gr. 0,1200	" "	" 24,73	Cr % 27,49;
		H % 4,11	H % 4,39

Però il rapporto tra gli atomi di Cr e di C ottenuto è coincidente quasi col teorico; infatti questo è 5,25, il trovato è 5,15. Quindi ho concluso che a questo sale spetta la stessa costituzione del precedente



Data la sua igroscopicità non ho potuto fare misure crioscopiche e di conducibilità.

Ma di questo lattato ho ottenuto un nitrato, trattandolo con HNO_3 fumante a b. m. non solo per vedere se $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fosse o no legato al catione, ma per confermare anche la formola del lattato. Infatti il nitrato è meno igroscopico di questo, si comporta nello stesso modo; è solubilissimo in acqua e dà soluzioni violacee. Su acido solforico nel vuoto si è ottenuto il sale in tali condizioni che esaminato corrisponde alla formola:



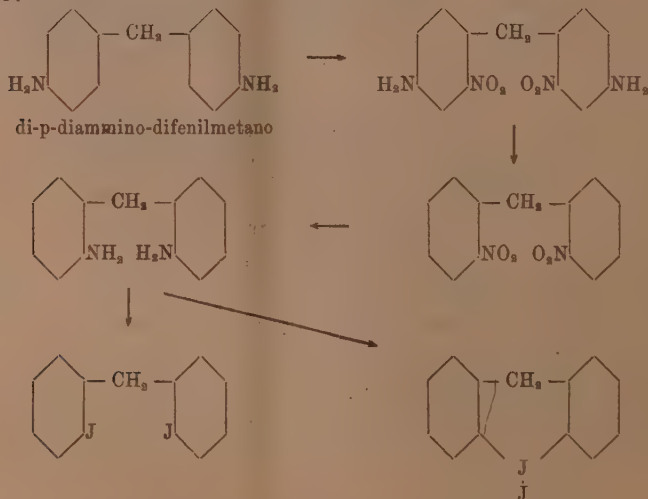
Concludendo gli ossidrili alcoolici, almeno in questi sali, partecipano direttamente alla salificazione, mentre altri radicali elettronegativi come Cl e Br non fanno che aumentare la forza dell' H carbossilico.

Per la generalizzazione di questo comportamento ho in corso molte altre esperienze che spero di pubblicare presto.

Chimica. — *Di alcuni nuovi derivati del difenilmetano* ⁽¹⁾.
Nota di L. MASCARELLI, B. TOSCHI e T. ZAMBONINI, presentata
dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

In seguito ad alcune ricerche intraprese già da qualche tempo da uno di noi col sig. B. Toschi, ma rimaste interrotte per la forzata lontananza di quest'ultimo dal Laboratorio, noi ci eravamo proposti di vedere se è possibile l'esistenza di composti del tipo delle basi iodoniche, contenenti però un nucleo eterociclico esatomico costituito da cinque atomi di carbonio e da uno di iodio trivalente. Dagli studi compiuti da uno di noi in questi ultimi anni ⁽²⁾, è risultato che lo iodio ha tendenza a formare nuclei eterociclici pentatomici unendosi in catena chiusa con quattro atomi di carbonio. Era però da prevedersi che si sarebbero potuti ottenere con maggiore o minore difficoltà composti iodonici in cui lo iodio facesse parte di un nucleo a sei atomi. La strada naturale, che si presentava, era quella di partire da un derivato del difenilmetano contenente due gruppi amminici nelle due posizioni *orto*. Siccome alcuni derivati del difenilmetano, che si prestano a tali ricerche, si trovano in commercio in grande quantità, perchè utili all'industria tintoria, così abbiamo voluto tentare la via indicata dallo schema seguente:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

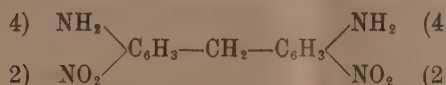
⁽²⁾ L. Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 562 (1907); 17, II, 580 (1908); 18, II, 190 (1909); 19, II, 308 (1910) e Chemiker Zeitung 1910, Nr. 2.

Riguardo ai risultati finali di questa serie di operazioni e cioè sulla preparazione di queste basi iodoniche per tale via ci riserviamo di tornare più tardi, quando le prove saranno ultimate; per ora possiamo solo dire, che la loro formazione in queste condizioni pare alquanto dubbia.

Però durante queste esperienze abbiamo avuto occasione di preparare alcuni derivati del p-diamminodifenilmetano non ancora descritti nella letteratura e di questi vogliamo parlare qui.

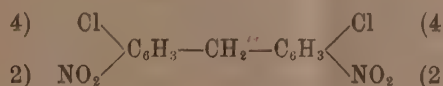
Il di-p-diammino-difenilmetano ci venne gentilmente fornito dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning, che qui ringraziamo sentitamente.

o-o'-dinitro-p-p'-diammino-difenilmetano:



Questa sostanza venne preparata nitrando il p-p'-diammino-difenilmetano secondo le indicazioni di Schnitzspahn ⁽¹⁾. Pel nostro scopo era inutile avere il prodotto puro e cristallino: noi lo ottenemmo sotto forma di polvere gialla, fondente verso 200° (il prodotto, cristallizzato dall'alcool assoluto, fonde a 205°: Schnitzspahn).

o-o'-dinitro-p-p'-diclorodifenilmetano.



Lo si preparò dal precedente composto mediante la reazione di Sandmeyer. La soluzione cloridrica dell'o-o'-dinitro-p-p'-diammino-difenilmetano (che però conteneva sospesa una certa quantità di base idrolizzata) venne mantenuta a b. m. ed entro largo pallone alla temperatura di circa 80°: vi si aggiunse la soluzione di cloruro rameoso e quindi a goccia a goccia, agitando con agitatore meccanico, la soluzione di nitrito alcalino. In tal modo si svolgono pochi vapori rossi mentre si separa pastoso il cloroderivato, che dopo raffreddamento si presenta come una massa giallastra, terrosa, friabile. Questa massa venne polverizzata ed estratta con alcool metilico, che scioglie facilmente il cloroderivato.

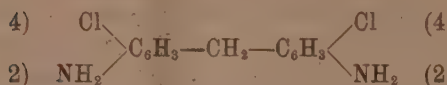
Dopo decolorazione con carbone animale e concentrazione si ebbero tavolette rombiche lievemente gialle dal p. f. 121-122°. L'analisi ⁽²⁾ dimostrò che ha la composizione dell'o-o'-dinitro-p-p'-dicloro-difenilmetano.

Esso è solubile in alcool, etere, cloroformio, benzolo, etere acetico.

⁽¹⁾ Journal f. prak. Ch. 65, 315 (1902).

⁽²⁾ Per brevità vengono tralasciati qui i dati numerici delle analisi.

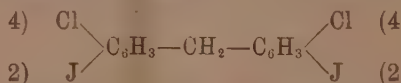
o-o'-diammino-p-p'-dicloro-difenilmetano.



Si ottiene facilmente dal relativo derivato nitrico avanti descritto mediante riduzione con stagno ed acido cloridrico operando in soluzione alcoolica. L'olio nerastro, che si raccoglie in fondo al recipiente, venne separato dal rimanente liquido, in questo si eliminò lo stagno coll'acido solfidrico e si precipitò la base sciolta per mezzo dell'ammoniaca.

L'ottenere il derivato cloroamminico puro presenta alcune difficoltà: noi preferimmo sciogliere il prodotto in molto acido cloridrico e poi riprecipitare la base con ammoniaca. Ripetendo alcune volte questa operazione si ottiene una sostanza, che cristallizza abbastanza bene dall'acqua in aghi bianchi, leggeri, aventi il p. f. 130-131°. Dalla analisi si ebbero i numeri richiesti pel p-p'-dicloro-o-o'-diammino-difenilmetano. Esso è facilmente solubile in alcool, etere, etere acetico, benzolo, toluolo, assai poco in acqua bollente.

o-o'-di-iodio-p-p'-di-cloro-difenilmetano:

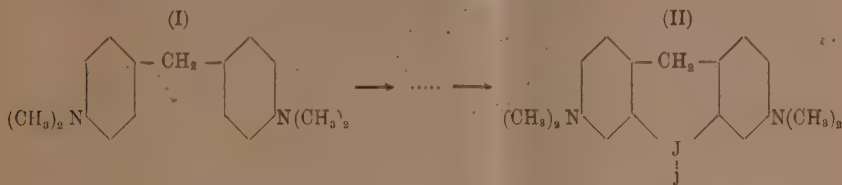


Si prepara dal composto precedente mediante la formazione del derivato tetrazoico e successiva scomposizione di questo con ioduro potassico. La massa solida, che si forma in questa reazione, venne raccolta e seccata, quindi estratta a ricadere con etere, che asporta il derivato iodurato. Per la purificazione trovammo conveniente scacciare completamente l'etere e riprendere il residuo parecchie volte con etere petrolico. Questo solvente scioglie, sebbene lentamente e in piccola quantità il derivato iodurato, mentre lascia indisciolta la sostanza resinosa che l'accompagna. Per concentrazione della soluzione in etere petrolico il prodotto ha tendenza a separarsi oleoso, per ciò è utile eliminare dapprima il solvente e ricristallizzare il prodotto dell'alcool metilico, previa decolorazione con carbone animale. Ottenemmo così cristalli bianchi, bene sviluppati, fondenti a 77-78° ed aventi la composizione dell'o-o'-diiodio-p-p'-dicloro-difenilmetano. Questo composto è solubile in alcool metilico, etilico, più facilmente in etere, benzolo, toluolo, cloroformio, etere acetico, difficilmente in etere petrolico.

II.

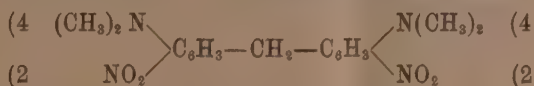
Collo stesso scopo dianzi accennato venne intrapresa col sig. T. Zambonini una serie di ricerche partendo dal tetrametil-p-p'-diammino-difenilmetano (I), altro prodotto che si prepara in grande nell'industria chimica e che noi potemmo avere dalla fabbrica Meister Lucius und Brüning.

Tale sostanza avrebbe dovuto dare, per analogia di quanto si prevedeva col di-p-diammino-difenilmetano, una base iodonica avente un nucleo formato da cinque atomi di carbonio e uno di iodio trivalente (II):



Anche a questo proposito le nostre ricerche non possono dirsi finite: gli indizî, che finora potemmo avere circa la formazione della base iodonica, sono troppo incerti per poter decidere al riguardo. Ci proponiamo quindi di ritornare più tardi sull'argomento.

La difficoltà che si incontra in questa via è quella di passare dall'o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano al relativo derivato contenente lo iodio in luogo dei due gruppi amminici. La nitratura del p-p'-tetrametildiamminodifenilmetano venne fatta seguendo le prescrizioni di Pinnow (1). L'o-o'-dinitro-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano



così ottenuto si presentava, dopo cristallizzazione dall'acido acetico, in prismi rossi dal p. f. 192°. Pinnow (l. c.) e Ullmann e Maric (2), che lo prepararono più tardi, danno il p. f. 195°. Per noi non occorre una maggiore purificazione.

Avemmo occasione di notare che, se durante la nitratura la temperatura si innalza sopra 0°, si ottengono prodotti di nitratura fondenti a una temperatura più bassa (da 80° a 125°). La riduzione di questo nitroderivato amminico venne fatta con cloruro stannoso conformemente ai dati di Pinnow (l. c.). L'o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano, fu cristallizzato dall'alcool, e fondeva a 141°.

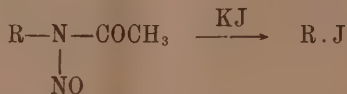
La sostituzione in tale composto dei gruppi amminici mediante lo iodio avviene con rendimento scarsissimo applicando il metodo che ordinariamente si segue in casi analoghi (preparazione del derivato diazoico e successiva scomposizione con ioduro potassico) perchè, come già ebbe a far notare Biehringer (3), tale sostanza nella reazione con nitrito sodico dà subito il derivato ossidrilato per immediata scomposizione del composto tetrazoico.

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 3162 (1894).

(2) Ber. d. d. Ch. Ges. 34, 4315 (1901).

(3) Journ. f. prak. Ch. 54, 247 (1896).

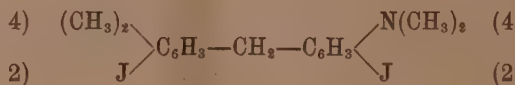
Si cercò allora di operare in ambiente privo di acqua e si provò in soluzione di acido solforico concentrato, come pure di alcool assoluto, così pure si provò in presenza di ioduro rameoso: si ebbero risultati poco soddisfacenti. Avremmo voluto seguire un'altra via suggeritaci da un lavoro di Bamberger ⁽¹⁾. Questo Autore dimostra, che la nitrosoacetanilide si comporta come un derivato diazoico, per cui si poteva sperare nel caso nostro di compiere il passaggio:



Senonchè già Pinnow ⁽²⁾ ebbe ad osservare che l'o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano non dà acetilderivato, nè bollito con acido acetico nè con anidride acetica.

Ci accorgemmo da queste prove che, sebbene in piccola quantità, si sarebbe potuto ottenere il prodotto iodurato compiendo sul derivato amminico la reazione diazoica in presenza di ioduro potassico. E così venne fatto.

Il prodotto di questa reazione fu estratto con etere, la soluzione eterea fu levata con idrato sodico per eliminare il composto ossidrilato contemporaneamente formatosi; scacciato l'etere rimase un residuo cristallino nerastro. Questo venne sciolto in alcool ordinario, decolorato con carbone animale e poi cristallizzato. Si ebbero pagliette incolori dal p. f. 123°. Purtroppo ne ottenemmo solo quanto occorre per le analisi, le quali dimostrarono che esso ha la composizione dell'o-o'-diiodio-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano:



Esso è solubile in alcool bollente, poco in etere di petrolio, molto in benzolo e cloroformio: dall'etere acetico cristallizza in aghi incolori.

In questo modo noi avevamo esaurita la provvista di o-o'-diammino-p-p'-tetrametildiammino-difenilmetano e non potemmo prepararci altro prodotto iodurato; del resto il rendimento di tale reazione è così scarso, che non invita ad insistere oltre. Bisognerà preparare questo composto iodurato per altra via.

⁽¹⁾ Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 915 (1894) e 30, 368 (1897).

⁽²⁾ Ber. d. d. Ch. Ges., 27, 3163 (1894).

Chimica. — *Il sistema ternario rame, antimonio, bismuto.*

Nota di N. PARRAVANO e E. VIVIANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

SISTEMA $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Cu}-\text{Bi}$ (¹).

Dopo quanto si è detto per il sistema $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Sb}-\text{Bi}$ riesce facile comprendere quel che avviene nel sistema $\text{Cu}_3\text{Sb}-\text{Cu}-\text{Bi}$, meno complicato del precedente.

Diamo nella tabella i risultati delle esperienze eseguite sulle leghe di questo campo, facendo notare che alcune delle temperature iniziali di solidificazione e delle temperature di trasformazione, non le abbiamo potute dedurre dalle curve di raffreddamento.

Numero d'ordine della lega	COMPOSIZIONE IN % IN PESO						Tempe- ratura del 1° gomito	Tempe- ratura del 2° gomito	Tempe- ratura di trasfor- mazione	Tempe- ratura di arresto
	Cu	Cu_3Sb	Bi	Cu	Sb	Bi				
96	6,00	80,00	14	55,18	30,92	14	638°	—	392°	269°
97	12,00	60,00	28	48,80	23,20	28	635	—	415	269
98	18,00	40,00	42	42,56	15,44	42	654	618°	418	269
99	24,00	20,00	56	36,28	7,72	56	735	617	—	269
100	14,00	80,00	6	63,08	30,92	6	638	—	420	269
101	28,00	60,00	12	64,80	23,20	12	670	620	—	269
102	42,00	40,00	18	66,56	15,44	18	—	618	418	269
103	56,00	20,00	24	68,28	7,62	24	—	617	—	269
104	20,00	24,00	56	34,72	9,28	56	722	618	420	269
105	40,00	18,00	42	51,04	6,96	42	818	617	419	269
106	60,00	12,00	28	67,36	4,64	28	—	619	—	269
107	80,00	6,00	14	83,68	2,32	14	1012	618	—	269
108	5,00	5,00	90	8,06	1,94	90	660	548	—	269
109	6,00	14,00	80	14,58	5,42	80	—	615	420	269
110	14,00	6,00	80	17,68	2,32	80	—	595	—	269
111	10,00	50,00	40	40,68	19,32	40	620	—	415	269
112	30,00	30,00	40	48,40	11,60	40	743	620	418	269
113	50,00	10,00	40	56,20	3,80	40	880	617	—	269
114	10,00	66,00	24	50,60	25,40	24	620	—	418	269
115	20,00	56,00	24	54,36	21,64	24	—	618	415	269
116	60,00	28,00	12	87,18	10,82	12	850	617	416	269
117	80,00	14,00	6	88,59	5,41	6	990	619	—	269

(¹) Vedi questi Rend., 19, 1° sem., pag. 385; 2° sem., pp. 69, 197, 243 (1910).

Le leghe sono indicate con punti nella fig. 20 la quale rappresenta la proiezione sul piano del diagramma nello spazio che si può costruire con le indicazioni della tabella. I numeri accanto ai punti sono anche qui i numeri d'ordine della tabella.

Come si vede, anche il diagramma reale di questo sistema ha un aspetto diverso da quello dello schema della fig. 4. E questo è dovuto alle caratteristiche dei sistemi binari che lo costituiscono. Rame e bismuto formano un eutettico che praticamente coincide col bismuto. Cu_3Sb e bismuto formano parimenti un eutettico che coincide pure esso praticamente col bismuto,

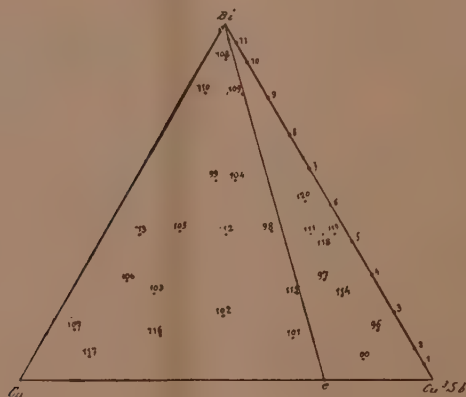


FIG. 20.

e perciò vengono a mancare le curve gf e df (fig. 4), la superficie di separazione del bismuto scompare e la ef si continua fino al bismuto che viene così ad avere praticamente il punto di fusione più basso di tutto il sistema ternario.

Per dare un'idea della forma del diagramma nello spazio abbiamo disegnato anche qui due diagrammi di sezioni servendoci dei valori riportati nella tabella. La fig. 21 rappresenta una sezione parallela all'asse Cu_3Sb e per disegnarla abbiamo utilizzate anche le leghe 105 e 98 che hanno un contenuto in Bi solo di poco superiore a quello delle leghe di questa sezione; la fig. 22 invece rappresenta una sezione tagliata partendo dal vertice Cu del triangolo.

Si comprende facilmente, da quel che si è detto avanti, come procede la cristallizzazione delle leghe di questo sistema.

Nel campo Cu_3Sb e Bi le leghe separano dapprima soluzioni solide di Cu e Cu_3Sb e quindi Bi . Le curve di raffreddamento perciò presentano

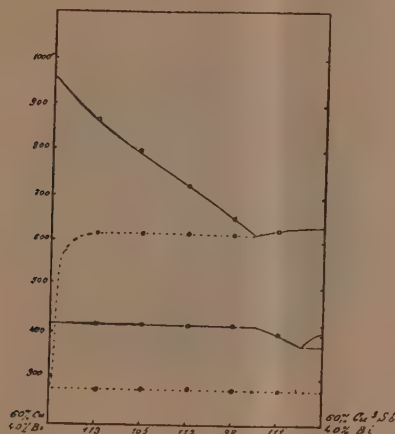


Fig. 21.

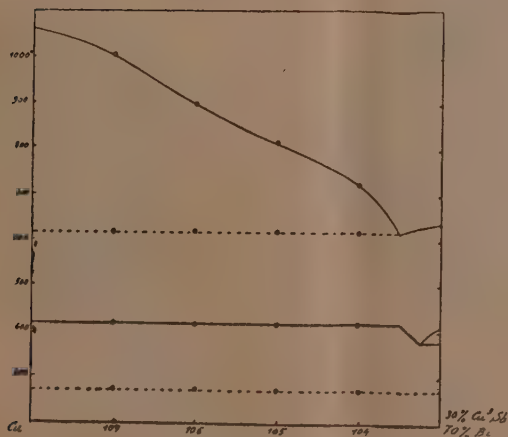


Fig. 22.

un gomito e una fermata. Per le leghe di questo campo che sono inizialmente omogenee e che durante la cristallizzazione si scindono in due strati liquidi valgono le stesse considerazioni fatte precedentemente per le leghe del campo Cu_3Sb Bi Cu_2Sb del triangolo Cu_3Sb Bi Sb .

Nel campo *Cu e Bi* le leghe separano prima Cu, e quindi raggiungono la *e Bi* lungo la quale continuano a solidificare finchè in ultimo cristallizza il Bi. Le curve di raffreddamento presentano perciò due gomiti e una fermata.



FIG. 23.

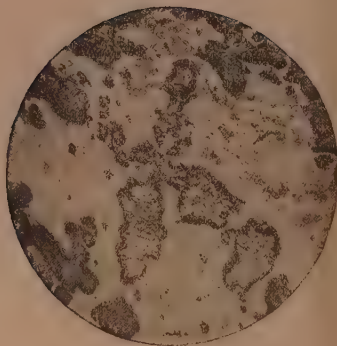


FIG. 24.

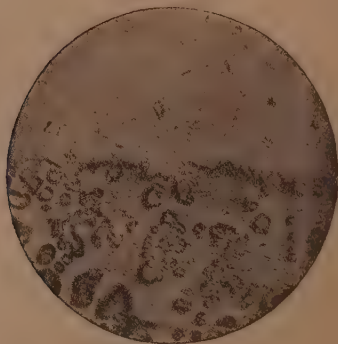


FIG. 25.

Oltre questi gomiti e queste fermate, come nel sistema precedente, anche qui altri se ne incontrano, dovuti alle trasformazioni che subiscono allo stato solido le leghe di Cu e Cu_3Sb .

La superficie di cristallizzazione secondaria lungo la *e Bi* dopo la primaria di Cu è una superficie elicoidale che si ottiene facendo scivolare la generatrice parallelamente alla base del prisma lungo la curva *e Bi* nello spazio e la perpendicolare innalzata sul piano del triangolo dal punto Cu.

Il piano eutettico orizzontale si estende per tutta la superficie del triangolo.

Le temperature di trasformazione sono contenute sopra una superficie data dallo spostamento — verso l'interno del prisma e parallelamente alla base — delle curve che sul piano verticale $\text{Cu}-\text{C}_3\text{Sb}-t$ stanno a rappresentare le trasformazioni che le leghe di Cu e C_3Sb subiscono durante il raffreddamento.

Per dare un'idea della costituzione di queste leghe riportiamo le microfotografie di tre di esse.

La fig. 23 riproduce la microfotografia della lega 112 nel campo della separazione primaria del rame; la fig. 24 quella della lega 108, pure essa nel campo della separazione primaria di Cu, ma con un forte contenuto in Bi; la fig. 25 quella della lega 111 che è nel campo di incompleta miscibilità allo stato liquido.

LACUNA DI MISCIBILITÀ ALLO STATO LIQUIDO.

Ci resta ora a parlare della lacuna di miscibilità allo stato liquido ⁽¹⁾.

L'analisi termica non dà il mezzo per stabilire i limiti di questa lacuna. Solo in qualche caso si può immaginare una via che potrebbe dare buoni risultati. I miscugli che nell'interno della lacuna di miscibilità sono contenuti lungo una stessa retta che congiunge le composizioni di due liquidi coniugati si scindono in due liquidi i quali hanno per tutti i miscugli la stessa composizione, e perciò questi incominciano a solidificare tutti alla stessa temperatura. Determinando le curve di raffreddamento di un buon numero di miscugli contenuti nel campo della lacuna, si potrebbe perciò arrivare a stabilire con una certa esattezza, la direzione delle rette che congiungono i liquidi coniugati. Sperimentando ora con miscugli che stanno sulla direzione di queste rette, là dove si trova che la temperatura iniziale di solidificazione incomincia a salire o a discendere si è al limite della lacuna di miscibilità.

Questo mezzo, per poter essere adoperato con vantaggio, richiede però che la lacuna sia abbastanza estesa, e che, lungo la curva che la delimita, la temperatura iniziale di solidificazione varii in maniera bene apprezzabile. Nel caso nostro invece la temperatura si abbassa di poco lungo il limite della lacuna, e la miscibilità allo stato liquido va rapidamente crescendo per aggiunta di Sb da una parte e di Cu dall'altra, in maniera che la su-

(¹) Per la letteratura v. Timmermann, Z. Phys. Ch. 58, 129 (1907); v. anche Jänecke, id. 67, 641 (1909).

perficie di incompleta miscibilità si estende di poco in ognuno dei due sistemi ternari. In queste condizioni certo l'analisi termica non poteva darci nessun aiuto. Noi abbiamo determinato perciò il limite della lacuna di miscibilità allo stato liquido nei due sistemi ternari facendo direttamente l'analisi dei due strati in equilibrio fra loro a una temperatura di circa 670°, temperatura che è molto vicina alla temperatura iniziale di solidificazione delle leghe di questa regione.

Il prelevamento di un campione di ognuno dei due strati per l'analisi lo facevamo a questo modo (¹). Si fondeva la lega in crogiuolo di porcellana proteggendola con carbone dall'ossidazione, la si agitava bene, e quindi la si lasciava in riposo per una mezz'ora ad una temperatura, come si è detto, di circa 670°. Quando così si era sicuri che la separazione dei due strati si era ben compiuta, con un cucchiaino di ferro scaldato si prelevava una piccola quantità dello strato superiore. Per prelevare invece un saggio dello strato inferiore si fondeva un'altra porzione della stessa lega in un tubo stretto e lungo di vetro infusibile, avente vicino al fondo un piccolo foro chiuso con tappo di amianto, si lasciava in riposo a 670° come sopra, e quindi, togliendo il tappo di amianto, si lasciava sgocciolare lo strato inferiore della lega pura, raccogliendone per l'analisi le prime porzioni.

L'analisi di queste leghe è stata fatta dosando l'antimonio elettroliticamente, il rame volumetricamente con cianuro di potassio, e il bismuto sotto forma di bismuto metallico.

Riportiamo qui i risultati delle analisi eseguite. Le leghe 6 e 121 appartengono al sistema binario $\text{Cu}_3\text{Sb—Bi}$.

Sistema $\text{Cu}_3\text{Sb—Sb—Bi}$

Numero d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	Cu_3Sb	Sb	Bi	Cu_3Sb	Sb	Bi		Cu_3Sb	Sb	Bi	
						trovato	calcolato			trovato	calcolato
6	50	—	50	86,46	—	—	13,54	7,84	—	—	92,16
121	65	—	35	—	—	—	—	7,78	—	—	92,22
71	45	5	50	75,90	6,50	—	17,60	12,97	4,50	82,02	—
70	54	6	40	74,00	7,40	—	18,60	13,00	5,20	81,30	—
69	51	9	40	52,64	9,78	—	37,58	23,50	8,10	68,10	—

(¹) Vedi Spring e Romanoff, Z. An. Ch., 13, 29.

Sistema Cu₃Sb—Cu—Bi

Numero d'ordine delle leghe	Composizione totale della lega			Composizione dello strato superiore				Composizione dello strato inferiore			
	Cu ₃ Sb	Cu	Bi	Cu ₃ Sb	Cu	Bi		Cu ₃ Sb	Cu	Bi	
						trovato	calcolato			trovato	calcolato
119	55	5	40	76,90	5,49	—	17,61	12,40	1,30	86,40	—
118	53	7	40	71,82	9,14	—	19,04	11,50	2,20	—	86,30
120	43	7	50	69,86	9,91	—	20,23	19,00	4,02	76,53	—

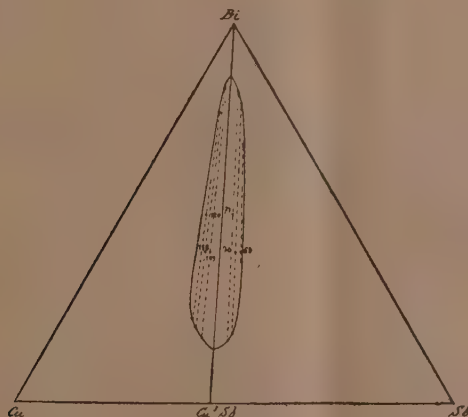


FIG. 26.

Riunendo in uno i due sistemi Cu₃Sb—Cu—Bi e Cu₃Sb—Sb—Bi e riportando nel triangolo delle concentrazioni le composizioni degli strati liquidi in equilibrio a questo modo determinate si ottiene per il limite della lacuna di miscibilità nell'intero triangolo CuBiSb a 670° la curva chiusa rappresentata nella fig. 26. Le leghe situate fuori di questa curva si mescolano allo stato liquido in tutti i rapporti; quelle invece contenute dentro di essa si scindono in due strati. Le composizioni di questi strati sono date dalle estremità delle rette, che sono tratteggiate nell'interno della lacuna e che passano per i punti che rappresentano la composizione totale delle leghe.

Chimica. — *I tellururi di sodio* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLINI e E. QUERCIGH, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il sodio forma con lo zolfo il selenio ed il tellurio una serie numerosa di solfuri, seleniuri e tellururi che appartengono al tipo $\text{Na}_2 \text{R}_n$, dove n raggiunge per lo zolfo, e per composti chimici ben definiti, il limite superiore di 5, mentre che nel selenio, secondo lo studio termico del Mathewson ⁽²⁾, raggiunge il limite di 6. Le combinazioni del tellurio col sodio sono meno numerose, perchè il limite massimo finora trovato è soltanto 3.

Ciò risulta evidente dal seguente quadro:

$\text{Na}_2 \text{S}$	—	$\text{Na}_2 \text{S}_2$	$\text{Na}_2 \text{S}_3$	$\text{Na}_2 \text{S}_4$	$\text{Na}_2 \text{S}_5$	—
$\text{Na}_2 \text{Se}$	—	$\text{Na}_2 \text{Se}_2$	$\text{Na}_2 \text{Se}_3$	$\text{Na}_2 \text{Se}_4$	—	$\text{Na}_2 \text{Se}_6$
$\text{Na}_2 \text{Te}$	$(\text{Na}_4 \text{Te}_3)$	—	$\text{Na}_2 \text{Te}_3$	—	—	—

Il Davy ⁽³⁾ ha preparato il monotellururo di sodio $\text{Na}_2 \text{Te}$ per unione diretta dei due elementi in una atmosfera di idrogeno. Berzelius lo preparò per azione dell'idrogeno tellurato sulla soluzione di idrato sodico. Le esperienze vennero ripetute da Ernyei ⁽⁴⁾. Introducendo una corrente di idrogeno tellurato in una soluzione di soda caustica priva di ossigeno disciolto, si separa dalla soluzione una parte del tellururo come una massa fioccosa bianca. In contatto con l'aria la soluzione si arrossa e si deposita tellurio allo stato di aghi cristallini. Hugot ⁽⁵⁾ ha poi preparato i tellururi $\text{Na}_2 \text{Te}$ e $\text{Na}_2 \text{Te}_3$ facendo agire il tellurio sul sodio-ammonio in ammoniacca liquida. Il monotellururo è una massa bianca amorfa insolubile nell'ammoniaca liquida, solubile nell'acqua: il tritellururo si ottiene quando si fa agire una soluzione di sodio-ammonio in ammoniacca liquida con un eccesso di tellurio. Dapprima si ha una soluzione violetta che a -25° diventa bruna e densa e per agitazione si rapprende in una massa cristallina che si fonde a -15° . Per lenta evaporazione dell'ammoniaca a temperatura ordinaria rimane indietro il tellururo $\text{Na}_2 \text{Te}_3$ allo stato cristallino: riassorbe sotto pressione il gas ammoniacca e ritorna a liquefarsi.

Recentemente Tibbals ⁽⁶⁾ ha compiuto uno studio sui tellururi fra i quali quello di sodio fondendo insieme i due elementi in vari rapporti in un cro-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Mathewson, Jour. amer. chem. Soc. 29, 867 (1907).

⁽³⁾ Davy., Gilb. Ann. 37, 48 (1811).

⁽⁴⁾ Ernyei, Zeit. anorg. Chemie, 25, 313 (1900).

⁽⁵⁾ Hugot, C. R. 129, 388 (1899).

⁽⁶⁾ C. A. Tibbals jr., Jour. amer. chem. Soc., 31, 902 (1909).

giuolo di Rose attraversato da una corrente di idrogeno. Secondo questo autore i due elementi reagiscono a 250° con violenza esplosiva. Dalla loro unione nel rapporto $\text{Na}:\text{Te}$ o con eccesso di sodio e dopo aver eliminato per forte riscaldamento l'eccesso del tellurio o del sodio, si ottiene un tellururo color bronzo passabilmente stabile all'aria asciutta, e che, sciolto in poca acqua fuori del contatto dell'aria, lascia depositare dei cristalli incolori, corrispondenti alla formola $\text{Na}_2\text{Te} + n\text{H}_2\text{O}$. Se invece si fonde insieme il sodio con un forte eccesso di tellurio, si ottiene una sostanza cristallina, di aspetto metallico, che si scioglie in acqua con color rosso e deposito di tellurio: dalla soluzione per evaporazione si ottiene il monotellururo. Il Tibbals ha pure osservato che in una soluzione di monotellururo il tellurio si scioglie formando dei politellururi: però la quantità di tellurio sciolta non sorpassa la proporzione che corrisponde alla formola Na_4Te_3 . Il Tibbals crede all'esistenza di un tellururo Na_4Te_3 che però non cristallizza come tale, ma si scinde per evaporazione della soluzione in Na_2Te e Te . La sua esistenza è quindi molto incerta.

Dato lo scarso numero di combinazioni del tellurio col sodio noi abbiamo voluto indagare se la tendenza alla formazione dei politellururi fosse diversa per questo elemento in confronto ai suoi due omologhi lo zolfo ed il selenio. Abbiamo scelto il metodo dell'analisi termica della serie completa di miscela dei due elementi, metodo che anche per il selenio ha condotto alla conoscenza di un numero di seleniuri maggiore di quelli ottenuti per altra via.

Il sistema Te — Na.

Il tellurio e il sodio reagiscono fra loro con violenza quando si riscaldano insieme leggermente, oppure anche per lieve sfregamento in mortaio. Per le nostre ricerche abbiamo eseguito la combinazione in provette di quarzo, perchè a causa del forte sviluppo di calore all'atto della combinazione le provette di vetro e di porcellana si rompono sistematicamente. Il quarzo non viene intaccato dalle leghe ricche in tellurio e solo in quantità trascurabile, per il nostro scopo, quando si eseguiscano ripetute fusioni di leghe molto ricche in sodio. Quando però si lasciano raffreddare le masse fuse ricche in tellurio fino a temperatura ordinaria, le provette di quarzo si rompono.

Per far reagire gli elementi si poneva il tellurio, in polvere grossolana, nella provetta e si iniziava il riscaldamento aggiungendo di poi il sodio in piccoli pezzetti.

Per proteggere la massa dall'ossidazione venne impiegata una corrente di azoto.

Il sodio veniva pesato in vasetto di vetro con tappo a smeriglio, poi lo si tagliava in piccoli pezzi sotto l'olio di vasellina, dal quale si estraeva e si asciugava fra carta per aggiungerlo al tellurio.

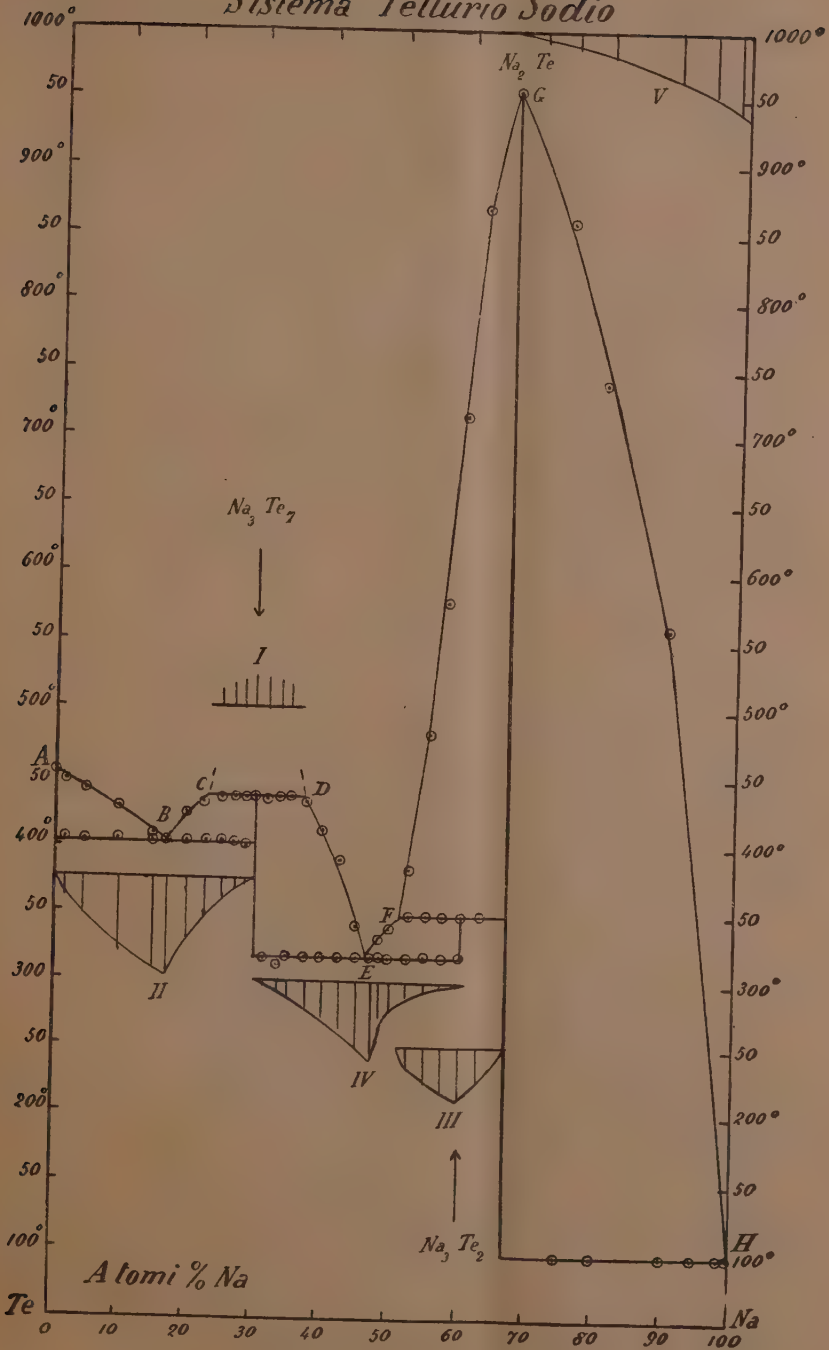
Tanto il sodio quanto il tellurio erano allo stato di purezza.

La determinazione delle temperature venne eseguita con una pila Pt-PtRd ed un galvanometro di Siemens e Halske.

Nella tabella sono riportati i risultati dell'analisi termica.

[illegible]

Sistema Tellurio Sodio



Il punto di fusione del tellurio (452°) viene abbassato per aggiunta del sodio. La miscela eutectica ha la composizione di circa 17 atomi % di sodio e 83 atomi di tellurio: cristallizza a 403° .

La curva di cristallizzazione discende lentamente dal punto A fino al punto eutectico B, poi sale fino al punto C.

Le curve di raffreddamento per tutte le miscele dalla concentrazione di circa 23 a 37 atomi % di Na rivelano un arresto corrispondente alla temperatura di 435° . Mantenendo una agitazione regolare della massa si osserva che al di sopra di 435° tutta la massa è fusa e quindi si deve ritenere che in questo campo sopra 435° si formano due strati liquidi che reagiscono cristallizzando a questa temperatura. Le due fasi liquide hanno la composizione dei punti C e D. La composizione dei cristalli che si separano è di 30 atomi % di sodio, corrispondente al composto Na_3Te_7 . Tale composizione viene ben definita, perchè la durata degli arresti a 435° è massima per la concentrazione di 30 atomi di Na, e le durate degli arresti eutectici a 403° si annullano alla stessa concentrazione. Per ben assicurarci che realmente il composto ha la formola Na_3Te_7 abbiamo studiato le due leghe nei rapporti di 28,57 e 33,3 atomi di sodio, perchè queste due leghe coincidono con due forme possibili di tellururi Na_2Te_5 e Na_2Te_4 . Ma mentre che per la lega al 30 % si osserva un solo arresto a 435° , per le leghe alla concentrazione di 28,57 e 33,3 si osservano due arresti termometrici rispettivamente a $435^{\circ} - 403^{\circ}$ e $435^{\circ} - 317^{\circ}$. Questo fatto in unione alla durata massima di cristallizzazione per la lega al 30 %, esclude in modo positivo l'esistenza dei tellururi Na_2Te_5 e Na_2Te_4 .

Dal punto D al punto eutectico E la curva di solidificazione discende rapidamente. Al punto E corrisponde una composizione dell'eutectico di ca. 46,5 atomi % di sodio e la cristallizzazione eutectica è a 317° . La durata degli arresti eutectici si annulla da una parte alla concentrazione di 30 atomi % di sodio, dall'altra parte a 60 atomi % di sodio.

Dal punto E la curva di cristallizzazione sale fino a F a cui corrisponde una temperatura di 348° . Le singole curve entro il campo compreso tra E e F danno un rallentamento al quale si inizia la cristallizzazione ed un arresto alla temperatura eutectica di 317° .

Dal punto F al punto G la curva di cristallizzazione sale rapidamente. In G corrisponde la concentrazione di 66,7 atomi % di Na: la curva di raffreddamento presenta un solo arresto a 953° che corrisponde alla temperatura di cristallizzazione del composto Na_2Te .

Le miscele fuse comprese tra le concentrazioni di 52 a 60 atomi % Na forniscono delle curve di raffreddamento con un rallentamento in cui si inizia la cristallizzazione del composto Na_2Te lungo la curva GF, un primo arresto a 348° ed un secondo arresto a 317° . La durata degli arresti a 348° si annulla a 66,7 atomi % Na. La durata delle cristallizzazioni eutectiche a 317° si annulla alla concentrazione di 60 atomi % Na.

Ciò corrisponde al ben noto caso di un composto con massimo coperto: a 348° la massa solida di Na_2Te reagisce colla massa fusa per formare un altro composto la cui composizione, per quanto sopra si è detto corrisponde alla formola Na_3Te_2 . Questo composto al disopra di 348° è labile, perchè il massimo che gli corrisponde deve trovarsi nel campo $\text{Na}_2\text{Te} + \text{massa fusa}$. A 348° esso è in equilibrio con Na_2Te e la massa fusa F:



Dal punto di fusione del composto Na_2Te la curva di congelamento discende rapidamente fino a H che coincide praticamente col punto di fusione del sodio puro a 97°5. Il sodio scioglie piccolissime quantità del composto. È da notarsi che le temperature iniziali di cristallizzazione per le leghe a 80-90 atomi % di sodio sono poco marcate e che per le leghe più ricche in sodio non si osserva nessun rallentamento iniziale anche con una forte quantità di lega. Del resto è logico che le piccola quantità di sale che cristallizza non possa dare uno sviluppo di calore sufficiente per essere osservato con chiarezza. Le durate di cristallizzazione eutectiche escludono in modo evidente che in questo campo del diagramma si trovino sia composti che cristalli misti.

RISULTATI.

Il tellurio forma col sodio, nelle condizioni d'esperienza, tre composti: Na_2Te , Na_3Te_2 , Na_3Te_7 . Il primo solamente fonde inalterato, ed ha aspetto biancastro: all'aria si altera immediatamente divenendo di color scuro, ed è molto deliquescente. Gli altri due hanno aspetto grigio metallico. Il tellurio ha capacità di formare politellururi anche a elevata temperatura.

L'analisi termica ha confermato l'esistenza del composto Na_2Te e messo in evidenza l'esistenza di due nuovi tellururi Na_3Te_2 e Na_3Te_7 . Per via termica non è possibile ottenere il composto Na_2Te_3 . La serie completa dei tellururi noti è dunque:



Per poter fare un paragone con lo zolfo ed il selenio occorre prendere in considerazione i composti ottenuti con identici metodi di formazione. Per il sistema zolfo-sodio non è noto il diagramma di congelamento: occorre perciò limitarsi al confronto col sistema selenio-sodio studiato dal Mathewson (1).

La forma tipica di combinazione Na_2Se e Na_2Te si mantiene e corrisponde in entrambi i casi al composto a punto di fusione più elevato ed è

(1) Mathewson, loco citato.

la più stabile: il composto Na_2Te fonde più alto del composto Na_2Se (p. f. circa 875°). Invece le altre combinazioni del selenio non si rinvencono per il tellurio: mentre che per il selenio si mantiene il tipo caratteristico dei polisolfuri Na_2X_n (dove n è 1, 2, 3, 4, 5, 6), il tellurio fa eccezione e si avvicina per questo comportamento alle combinazioni del sodio coi metalli, per le quali è oltremodo frequente questo distacco dalle comuni regole della valenza: e ciò in accordo col carattere metallico del tellurio.

Chimica vegetale. — *Sulla formazione dell'acido cianidrico nella germinazione dei semi* ⁽¹⁾. Nota di C. RAVENNA e M. ZAMORANI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le ricerche di Jorissen ⁽²⁾ hanno dimostrato che nelle mandorle dolci, le quali non contengono in quiete acido cianidrico, questo principio si forma durante la germinazione ⁽³⁾. Soave ⁽⁴⁾ confermò tale fatto sia per le piantine verdi, sia per quelle eziolate, coltivate in sabbia silicea lavata e calcinata ed inoltre trovò che nelle mandorle amare e nei semi di *Mespilus japonica*, che contengono il principio anche allo stato di vita latente, questo aumenta considerevolmente, all'inizio della vita attiva. Le esperienze più recenti di Guignard ⁽⁵⁾ sui semi di *Phaseolus lunatus*, contenenti essi pure acido cianidrico, hanno dato risultati alquanto differenti. L'autore pose a germinare i semi in un miscuglio di terra e di sabbia, parte al buio, parte alla luce. Esaminando le pianticelle dopo vari periodi di germinazione compresi tra 10 e 30 giorni, trovò, per quelle eziolate, una diminuzione progressiva del principio rispetto alla quantità contenuta nei semi; per quelle verdi, una diminuzione nelle prime fasi della germinazione, tendente però ad eliminarsi nei periodi successivi, senza però che l'acido cianidrico totale di esse raggiungesse mai la dose contenuta nei semi.

Dalle esperienze di Soave, risulta dunque una neoformazione di acido cianidrico in condizioni nelle quali è escluso ogni assorbimento del terreno di composti azotati; in quelle di Guignard, invece, si avrebbe, per quanto riguarda le piantine eziolate, soltanto consumo dell'acido cianidrico preesistente nei semi; relativamente a quelle verdi, da principio, soltanto consumo, poi, al manifestarsi dell'attività clorofilliana, contemporaneamente consumo e neoformazione, con un certo predominio di quest'ultima, ma in

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Berichte chem. Ges., 17 (ref.), 485 (1884).

⁽³⁾ Per acido cianidrico, intendiamo riferirci sempre al principio sia libero, sia allo stato di glucoside.

⁽⁴⁾ Nuovo giornale botanico italiano (nuova serie) 6, 2, 219 (1899); *Le stazioni sperimentali agrarie italiane*, 39, 428 (1906).

⁽⁵⁾ Compt. rend., 147, 2, 1023 (1908).

condizioni tali, dato il mezzo, da essere possibile l'assorbimento di composti inorganici azotati.

Allo scopo di aggiungere altre osservazioni atte a meglio chiarire la questione, abbiamo eseguito le esperienze che descriviamo nella presente Nota.

Abbiamo prescelto due specie di semi: quelli di sorgo (*Sorghum vulgare*) che, come è noto, non contengono, o contengono in tracce appena svelabili, l'acido cianidrico ed una varietà di semi di lino (*Linum usitatissimum*) contenenti il principio in notevole quantità.

Esperienze sui semi di sorgo. — Dopo esserci assicurati che i semi non contenevano acido cianidrico, abbiamo eseguite esperienze comparative di germinazione, al buio ed alla luce. In due cassette metalliche, divise in parecchi scompartimenti, fu posto uno straterello di sabbia silicea lavata e calcinata e si fece la semina del sorgo in guisa che per ogni reparto di ciascuna cassetta, venissero a distribuirsi gr. 7 di semi. La sabbia si inumidiva con acqua distillata e le cassette si coprivano con un vetro allo scopo di limitare l'evaporazione; sopra una di esse venne inoltre disteso un drappo nero per impedire l'ingresso alla luce. Iniziata la germinazione, si prelevavano di quando in quando le piantine di uno scomparto alla luce e di uno al buio per osservare se ed in quale misura si fosse formato acido cianidrico, in periodi germinativi di differente durata.

Mentre, come già si disse, i semi di sorgo non contengono acido cianidrico, il distillato dei semi germinanti, tanto verdi che eziolati, diede la reazione dell'azzurro di Berlino. Nel quadro che segue, esponiamo i risultati ottenuti nella serie di dosaggi eseguiti col metodo volumetrico altre volte descritto. L'acido cianidrico è riferito, non al peso delle piantine, ma a quello dei semi.

Data della semina: 24 novembre. Per ogni prova gr. 7 di semi.

Data del prelevamento	Esperienze alla luce		Esperienze al buio	
	AgNO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	AgNO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %
7.10.09	1,2	0,0462	0,8	0,0308
9.10.09	1,7	0,0655	0,9	0,0347
13.10.09	2,7	0,1041	1,8	0,0694
15.10.09	2,1	0,0810	1,6	0,0617
16.10.09	2,2	0,0848	1,7	0,0655
17.10.09	2,2	0,0848	2,0	0,0771
18.10.09	1,4	0,0540	1,4	0,0540
20.10.09	1,4	0,0540	1,1	0,0424
21.10.09	1,4	0,0540	1,0	0,0385
3. 1.10	1,3	0,0501	1,1	0,0424
6. 1.10	1,2	0,0462	1,1	0,0424

Appare dalle suesposte esperienze che, nella germinazione dei semi di sorgo, si ha formazione di acido cianidrico, tanto alla luce, come al buio. In entrambi i casi, poi, la quantità del principio aumenta, colla durata del periodo germinativo, fino ad un certo limite, oltrepassato il quale, essa decresce. Inoltre, le percentuali di acido prussico sono, per periodi germinativi di ugual durata, inferiori nelle piantine cresciute all'oscurità che in quelle alla luce.

Esperienze sui semi di lino. — Come s'è detto, abbiamo eseguita la ricerca sopra una varietà di semi di lino contenenti, anche in quiescenza, acido prussico. Era quindi necessario dosarne la quantità. Il liquido raccolto nella distillazione col vapore di gr. 5 della farina di semi tenuta in macerazione per 24 ore, richiese, per la precipitazione completa del cianuro, c.c. 0,5 di nitrato d'argento decinormale corrispondenti a gr. 0,0270 di acido prussico per 100 gr. di semi. Ugual risultato si ebbe per una macerazione di 36 ore ed anche distillando la farina subito dopo la triturazione dei semi, il che denota la presenza di una enzima attivissimo accanto al glucoside cianogenetico.

Anche con questi semi eseguiamo le esperienze comparative di germinazione alla luce ed al buio con disposizione simile a quella dianzi descritta per i semi di sorgo. La reazione del bleu di Prussia eseguita sul distillato dei germogli verdi ed eziolati, si dimostrò assai più intensa che nel distillato della farina dei semi. Le determinazioni quantitative sono esposte nel quadro che segue.

Data della semina: 3 novembre. Per ogni prova gr. 5 di semi.
Acido cianidrico nei semi 0,0270 per cento.

Data del prelevamento	Esperienze alla luce		Esperienze al buio	
	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %
9.11	2,3	0,1242	1,5	0,0810
9.11	2,4	0,1296	1,4	0,0756
11.11	6,1	0,3294	3,9	0,2106
11.11	6,2	0,3348	4,4	0,2376
15.11	9,4	0,5076	5,7	0,3078
15.11	9,8	0,5022	5,0	0,2700
17.11	8,7	0,4698	5,7	0,3078
17.11	—	—	4,9	0,2646
19.11	9,4	0,5076	6,1	0,3294

Da queste esperienze risulta che nella germinazione dei semi di lino, come per quelli di sorgo, si ha formazione di acido cianidrico ed in quantità

assai rilevante. Tanto nelle piantine verdi, che in quelle eziolate, la percentuale di acido cianidrico, riferita ai semi, aumenta colla durata del periodo germinativo. Per periodi germinativi di ugual durata, la percentuale è inferiore nelle piantine eziolate, che in quelle verdi.

Le analisi, in causa della formazione di muffe, si dovettero interrompere e perciò mancano i dati relativi a periodi germinativi di maggior durata. È probabile però, che, come nel caso del sorgo, l'acido cianidrico anche qui, dopo aver raggiunto un massimo, sarebbe progressivamente diminuito.

Ad ogni modo, stabilito che nella germinazione del sorgo e del lino si ha neoformazione di acido cianidrico, si presenta il problema del modo con cui esso si origina.

Nelle esperienze sui semi di *Phaseolus lunatus*, Guignard osservò, come già si disse, soltanto nelle piantine sviluppate alla luce nel mezzo sabbia e terra, all'inizio dell'attività clorofiliana, la formazione dell'acido cianidrico. Questo fatto rientra però evidentemente nel fenomeno generale della sintesi dell'acido cianidrico nelle piante, dovuta direttamente, agli idrati di carbonio ed ai composti azotati inorganici (nitrati) ⁽¹⁾. Le esperienze di Soave, invece, e quelle da noi ora descritte, dimostrano che l'acido prussico prende origine nella germinazione tanto alla luce che al buio ed in condizioni tali da non potersi ammettere un intervento di composti azotati minerali dal terreno, essendo il mezzo costituito da sabbia silicea lavata e calcinata. Soave suppose quindi che l'acido prussico, proveniente evidentemente dalle riserve dei semi, si originasse dalle sostanze proteiche per processi analoghi a quelli che danno origine agli acidi amidati e Treub ritiene che esistano nelle piante dei composti azotati speciali contenenti il nucleo cianidrico, dai quali si formerebbe, durante la germinazione, il principio in parola.

Sebbene i dati che possediamo non siano ancora sufficienti, crediamo tuttavia che nulla si opponga a supporre che l'acido cianidrico nei semi germinanti, possa originarsi, sebbene dalle riserve, in modo simile a quello in cui si forma nelle piante già sviluppate, cioè direttamente dagli idrati di carbonio e dall'azoto in forma inorganica. Qualche fatto starebbe anzi in appoggio di questo modo di vedere.

Allo scopo di studiare se le differenze in meno riscontrate nelle piantine vissute all'oscurità fossero dovute alla minor quantità di idrati di carbonio conseguente alla incapacità di utilizzare l'anidride carbonica, si posero a germinare dei semi di lino sotto campane, dove, colla disposizione più volte descritta, si faceva circolare l'aria spogliata dell'anidride carbonica. Contemporaneamente, per il controllo, si ponevano altri semi a germinare sotto campane facendovi circolare l'atmosfera normale. Le campane si lasciavano

⁽¹⁾ Treub, Annales du Jardin botanique de Buitenzorg, 13, 1 (1896); ibid., 2^a serie, 4, 86 (1904); Ravenna e Peli, Gazzetta chimica italiana, 37, 2, 586 (1907).

alla luce diffusa in una sala del laboratorio. Le determinazioni di acido cianidrico diedero i seguenti risultati:

Data della semina	Data del prelevamento	Peso dei semi	In atmosfera normale		In atmosfera senza CO ₂	
			Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %
25.1	25.2	gr. 5	7,0	0,3780	4,3	0,2322
1.3	21.3	" 2	3,0	0,4050	2,0	0,2700
1.3	22.3	" 2	2,7	0,3645	2,1	0,2835

Come si vede, le piantine sviluppate in atmosfera priva di anidride carbonica, contengono minor quantità di acido cianidrico. Altre esperienze però, che esponiamo qui sotto, eseguite sopra un'altra varietà di semi di lino (non contenenti acido cianidrico) ed in piena luce solare, non diedero differenze così marcate.

Per ogni prova gr. 2,5 di semi.

Data della semina	Data del prelevamento	In atmosfera normale		In atmosfera senza CO ₂	
		Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %
9.5	24.5	4,2	0,4536	4,2	0,4536
2.6	8.6	2,3	0,2484	3,6	0,3888
2.6	14.6	4,0	0,4320	3,9	0,4212
2.6	18.6	4,1	0,4428	4,0	0,4320
14.6	29.6	4,3	0,4644	4,0	0,4320
22.6	30.6	4,6	0,4968	4,2	0,4536
22.6	1.7	4,3	0,4644	3,8	0,4104
28.6	14.7	3,7	0,3996	3,1	0,3348
1.7	18.7	3,5	0,3780	3,5	0,3780
1.7	19.7	4,4	0,4752	4,2	0,4536
14.7	27.7	4,3	0,4644	4,2	0,4536

Per meglio studiare l'influenza degli idrati di carbonio, abbiamo eseguito anche la seguente esperienza: si posero a germinare in vasi contenenti sabbia silicea lavata e calcinata, rispettivamente 5 gr. di semi; alcuni vasi si posero alla luce, altri al buio e di questi ultimi, parte vennero inaffiati, di quando in quando, con acqua pura; parte con una soluzione di glucosio

al 2 %. Le analisi eseguite a diversi periodi germinativi, diedero i seguenti risultati:

Data della semina: 6 gennaio. Per ogni prova gr. 5 di semi.

Data del prelevamento	Piantine verdi		Piantine eziolate		Piantine eziolate + glucosio	
	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %	Ag NO ₃ $\frac{N}{10}$ c.c.	HCN %
15.1	4,6	0,2484	2,9	0,1566	4,2	0,2268
18.1	6,5	0,3510	4,1	0,2214	5,3	0,2862
20.1	5,5	0,2970	3,1	0,1674	5,5	0,2970
22.1	6,0	0,3240	3,8	0,2052	4,6	0,2484
26.1	6,5	0,3510	3,0	0,1620	2,5	0,1350

All'infuori dell'ultima prova, la percentuale in acido cianidrico delle piantine eziolate inaffiate con soluzione di glucosio è notevolmente superiore che in quelle trattate con acqua pura.

Sembrerebbe dunque che gli idrati di carbonio, avessero un ufficio importante nella formazione dell'acido cianidrico durante la germinazione. Rimarrebbe però da ricercare, in tal caso, per la sintesi dell'acido prussico, la sorgente dell'azoto minerale. Esso potrebbe essere fornito dall'ammoniaca che, come è noto, si origina nella germinazione dei semi (¹). L'azoto proverrebbe quindi bensì dalle riserve dei semi, ma per via tutt'affatto indiretta. Però su questo punto essenziale non vennero da noi ancora eseguite esperienze.

Ci proponiamo perciò di tornare quanto prima sull'argomento.

Botanica. — *Influenza di alcune ossidasi artificiali e di alcuni composti metallici sulla vegetazione del frumento* (¹). Nota di V. NAZARI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

I. — LE OSSIDASI ARTIFICIALI E LA COLTIVAZIONE DEL FRUMENTO.

Con le sue lunghe e preziose indagini, il Bertrand accertò sempre che il manganese contribuisce largamente al potere specifico dei fermenti ossidanti. Alcune piante da lui studiate (la medica per esempio), contenevano una *laccasi* poco attiva, alla quale corrispondeva la scarsa quantità di manganese nelle ceneri; ma se ad essa si aggiungeva qualche piccola quantità del metallo, il suo potere ossidante si elevava sensibilmente, aumentando (fino a un certo punto) col crescere della quantità di manganese aggiunta.

(¹) Schulze e Castoro, Zeitschr. physiol. Chem., 33, 202 (1903).

(*) Esperienze eseguite nelle annate agrarie 1908-1909 e 1909-1910.

In seguito a queste ricerche, il Bertrand volle vedere se i sali manganosi non possedessero *da soli* un'azione ossidante, e se fossero capaci di fissare l'ossigeno gassoso su alcune sostanze organiche. Trovò, infatti, che tutti i sali manganosi possiedono la proprietà di fissare l'ossigeno libero sull'idrochinone, pirogallolo, paramidofenolo, su varie resine e altri corpi affini.

Il manganese, conclude l'Autore, è il vero elemento attivo delle ossidasi, ed è quello che funziona come attivatore e apportatore dell'ossigeno.

In seguito a tali studi tutto un nuovo orizzonte si è aperto, sia nel campo della fisiologia vegetale, sia in quello della chimica agraria, perchè, oltre che il manganese, si è provato godere delle proprietà catalitiche, anche il ferro, il rame e l'arsenico, come dimostrarono le ricerche del Sarthou, del Livache e del Rooss. Dall'accertamento di questi fatti, sorse l'idea di provare se alcuni di tali metalli avessero potuto direttamente esercitare azioni eccitanti sui vegetali, e se fosse stato possibile quindi avvantaggiarsene nella pratica della concimazione.

Parecchi studiosi, specialmente giapponesi, hanno compiuto interessanti studi in proposito, ma le loro ricerche pratiche spesso hanno condotto a risultati notevolmente discordanti. Il manganese, che più degli altri metalli è stato preso in considerazione, ha dato, come materia fertilizzante, sovente buoni risultati, ma non ancora tali da farlo consigliare nella pratica.

Nuovi studi ancora si richiedono, per poter chiarire in quali condizioni, principalmente di terreno, la sua presenza possa riuscire di indubbia utilità; poichè il manganese, a seconda dello stato fisico-chimico-biologico del suolo, può comportarsi in maniera differentissima.

Noi, traendo profitto delle conoscenze che si possiedono intorno a questi metalli-fermenti, abbiamo ritenute utili ricerche sperimentali, miranti a stabilire, sia nelle condizioni rigorose di laboratorio, sia in quelle meno facilmente controllabili delle prove in piena terra, quali vantaggi possono derivare all'agricoltura, dall'uso delle ossidasi artificiali e di alcuni metalli che sono capaci di spiegare azioni catalitiche sui vegetali.

Ricerche durante la germinazione. — Degli stadi di sviluppo che comprende la vegetazione delle piante, abbiamo creduto opportuno prendere in esame la germinazione del seme, della quale sono meglio studiate le varie e complesse azioni enzimatiche, che presiedono alla utilizzazione delle riserve cotiledonari da parte dell'embrione. Fra esse, importantissime in questo caso, sono le ossidasiche, le quali, come osserva il Duclaux, fanno sì che l'ossigeno atmosferico si porti, rapidamente, alla temperatura ordinaria e in condizioni perfettamente fisiologiche, su sostanze che senza la loro presenza verrebbero ossidate assai più lentamente.

Le nostre ricerche in proposito compresero tre ordini di prove:

- 1) Germinazione in presenza di biossido di manganese, o di sesquiossido di ferro;
- 2) Germinazione nelle condizioni sovra accennate, ma in presenza di materia organica (torba);
- 3) Germinazione in presenza di un'ossidasi artificiale, preparata col metodo del Trillat.

Le esperienze sono state eseguite in vasi di terra cotta pieni di sabbia silico-calcareo, presa dal Tevere, presso Roma, mantenuti al medesimo grado di umidità (25 % circa).

Il biossido di manganese venne aggiunto alla sabbia nella proporzione di uno per mille del peso di quest'ultima, e così pure il sesquiossido di ferro. La torba venne adoperata in quantità tale da costituire il 10 % della sabbia.

Per la preparazione dell'ossidasi, seguendo le prescrizioni dell'accennato autore, abbiamo usata una soluzione contenente il 3 % di albume d'uovo, con dell'acqua distillata e bollita; dopo filtrazione abbiamo aggiunto gr. 0,04 di cloruro manganoso a 200 cc. della detta soluzione, e poi gr. 0,2 di idrato sodico, usando una soluzione titolata. Operando, per quanto era possibile, al riparo dell'aria, abbiamo aggiunto al liquido tanto amido in polvere tenuissima, così da ottenere una pasta fluida sufficientemente densa per *confettare* i semi, ricoprendoli di uno strato di circa un mm. di spessore.

I semi, in tal modo confezionati, sono stati posti contemporaneamente nei vasi.

I semi di frumento *Rieti*, dei quali ci siamo serviti, sono stati ricoperti, ugualmente, con uno strato di sabbia di circa due centimetri.

I vasi vennero posti in luogo quasi buio, e osservati giornalmente per contare i semi germinati.

Ecco i risultati ottenuti:

	PREPARAZIONE DEL SEME	Su 100 semi, germinati dopo giorni								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Biossido di manganese	3	7	20	38	49	67	78	90	—
2	Sesquiossido di ferro	—	6	13	20	37	53	72	76	82
3	Biossido di manganese e torba. °	—	9	16	32	48	58	74	88	93
4	Sesquiossido di ferro e torba .	2	7	24	29	42	59	70	79	—
5	Ossidasi artificiale	1	14	29	48	60	72	78	94	95
6	Testimone	—	9	15	22	47	60	69	79	81

La presenza delle sostanze usate, ha dunque prodotte delle variazioni notevoli nell'andamento della germinazione.

da tenersi in speciale considerazione, la maggiore energia germinatrice dei semi *confettati* con l'ossidasi artificiale, come dimostrano le cifre relative, sino al settimo giorno.

Anche l'aggiunta del biossido di manganese è riuscita di sensibile utilità, sia quando è stato adoperato da solo, sia quando si è trovato in presenza della materia organica.

Che la materia organica renda più efficace l'azione del manganese, lo spiega il fatto che le sostanze colloidi, come quelle che sono contenute nella torba o che da essa possono avere origine, sono capaci di impedire che il metallo precipiti, e che, per questo, non spieghi la propria azione. Ed a chiarire ciò, basti rammentare la relativa esperienza del Trillat, nella quale il potere ossidante di una soluzione alcalina addizionata di cloruro di manganese, era inferiore a quello di una soluzione simile, a cui era stata aggiunta una piccola quantità di albumina, prova che, in seguito pienamente confermata, induce a concludere come associando al metallo una base e una sostanza colloide, si vengano a preparare le condizioni favorevoli perchè il manganese possa spiegare la sua maggiore azione.

Quanto al sesquiossido di ferro, esso non ha esercitato effetto stimolante sensibile sulla germinazione.

Esperienze di coltivazione. — Queste prove culturali sono state eseguite al Campo sperimentale del Presidio di Roma. Per avere notizie particolareggiate riguardanti la natura geologica, i caratteri fisici del terreno e la sua composizione chimica, vedasi alla speciale pubblicazione fatta al riguardo ⁽¹⁾.

Non essendo facile preparare una grande quantità dell'accennata soluzione, contenente il manganese allo stato colloidale, abbiamo creduto opportuno, per le esperienze in piena terra, *confettare* i semi di frumento, con una pasta ottenuta mescolando il biossido di questo metallo, od il sesquiossido di ferro, con della torba finamente polverizzata e stacciata, e con salda di amido molto allungata.

Nei varî casi si sono adoperati:

- a) Semi *confettati* al manganese;
- b) " " al ferro;
- c) " " con torba e salda d'amido, senza ferro nè manganese;
- d) " non *confettati*.

Ognuno degli accennati quattro casi comprendeva due saggi, eseguiti su di un'aiuola di 100 mq.

⁽¹⁾ Il Campo dimostrativo e il Campo sperimentale del Presidio di Roma. Rivista militare italiana, Roma, Tipografia Voghera, 1908.

Durante la vegetazione abbiamo potuto osservare come, nelle aiuole che avevano ricevuto seme confettato con manganese, le piante presentassero una colorazione verde sensibilmente più intensa.

Anche la fioritura apparve un poco più sollecita, ma questo fatto venne pure osservato in altre due aiuole, nelle quali nessuna aggiunta di ferro o di manganese era stata fatta. Alla trebbiatura si ebbero questi risultati:

Numero delle aiuole	PREPARAZIONE DEL SEME-CONFETTATURA	PRODOTTI OTTENUTI					
		PER AIUOLA			PER ETTARO		
		Totale Kg.	Semi Kg.	Paglia Kg.	Totale Kg.	Semi Kg.	Paglia Kg.
1	Al manganese	50,5	16,2	34,3	5050	1620	3430
2	Idem	57,0	15,8	41,2	5700	1580	4120
3	Al ferro	42,0	12,0	30,0	4200	1200	3000
4	Idem	37,5	11,9	25,6	3750	1190	2560
5	Torba e salda d'amido, senza ferro nè manganese	46,5	13,2	33,3	4650	1320	3330
6	Idem	45,0	10,7	34,3	4500	1070	3430
7	Controllo I	40,0	10,4	29,6	4000	1040	2960
8	Controllo II	35,0	13,0	22,0	3500	1300	2200

Le esperienze di vegetazione confermano pertanto la utilità della *confettatura* al manganese, della presenza, cioè, di piccole quantità di questo metallo nell'ambiente immediato nel quale il seme esplica la sua vitalità; e questo fatto si verifica sia considerando i prodotti totali, sia rispetto al prodotto in granella, le aiuole nelle quali si è seminato il frumento preparato al biossido avendo dati, in ambedue i saggi paralleli, i più alti prodotti, tanto in seme, quanto in paglia.

Altra conferma delle esperienze di germinazione si trova nelle prove di coltivazione per quanto riguarda il ferro, il quale ha dimostrato di non esercitare alcuna influenza.

Dalle cifre riportate si rileva inoltre, che la presenza della sola materia organica, sotto forma di torba e di amido, non ha determinato sensibili variazioni nei prodotti, e, perciò, gli aumenti verificatisi nelle aiuole che avevano ricevuto del seme *confettato* al manganese, debbonsi attribuire esclusivamente, alla influenza di questo metallo.

Durante le prove colturali non ci è stato dato di osservare se la presenza del manganese abbia determinato una più attiva germinazione od un più rapido accrescimento durante i primi stadii di sviluppo delle piante: noi non abbiamo potuto accertare se non gli effetti finali delle somministrazioni

di metalli, variamente eseguite, e questi sono favorevoli al biossido. L'azione benefica di tale composto, potrebbe essere dovuta anche, come ha fatto notare il Giglioli, che per il primo lo sperimentò, all'introduzione nel suolo di una certa quantità di ossigeno combinato, che verrebbe facilmente assorbito dalle piante.

II. I SALI DI MANGANESE, DI FERRO, DI RAME E DI ALLUMINIO NELLA CONCIMAZIONE DEL FRUMENTO.

Durante l'anno agrario 1909-1910, in seguito alle esperienze precedenti sulla germinazione e sull'accrescimento delle piante in relazione ai sali di ferro e di manganese, abbiamo voluto provare anche altri metalli e, più estesamente, l'azione dei loro sali (sommministrati a guisa degli altri concimi), sulla vegetazione del frumento.

Anche queste esperienze sono state eseguite al Campo agrario del Presidio di Roma; e l'apprezzamento ad esse destinato è stato ripartito in parcelle separate da fossi di scolo abbastanza profondi.

La superficie delle diverse parcelle, la quantità e la qualità dei sali somministrati, i prodotti complessivi e per ettaro, sono tutti indicati nella tabella seguente:

CONCIME ADOPERATO Kg.	Kg.	Superficie mq.	PRODOTTI PER PARCELLE			PRODOTTI PER ETTARO		
			Totali Kg.	Granello Kg.	Paglia e Pula Kg.	Totali Quintali	Granello Quintali	Paglia e Pula Quintali
Solfato di manganese	1,950	390,120	624,920	58,510	566,410	160,00	15,00	145,00
Biossido "	4,446	444,600	622,440	89,360	533,080	140,00	20,10	119,90
Carbonato "	5,020	502,240	703,136	70,810	632,320	140,00	14,10	125,90
Ossido di ferro	2,820	563,700	750,000	100,000	650,000	133,04	17,74	115,30
Solfato ferroso	2,030	810,089	730,000	120,000	610,000	90,11	14,80	75,31
" di rame	2,500	964,548	907,730	123,470	784,260	94,11	12,80	91,31
" di alluminio	3,290	657,225	649,210	72,300	576,910	98,78	11,00	87,78
Nulla	—	394,200	551,880	51,240	500,640	130,00	13,10	116,90

Come si vede i risultati ottenuti con i composti di manganese sono stati ottimi. Rapido e promettentissimo è stato lo sviluppo erbaceo delle piante. Per l'accrescimento eccessivo si sono rese necessarie ripetute cimiture (3 per le parcelle a manganese, e due per le altre), anche come rimedio alla *ruggine* persistente, che attaccò il frumento dal principio della primavera fino al tempo del raccolto. Circa l'allettamento, singolare è stato il comportamento delle parcelle con manganese, poichè nei primi giorni di maggio, alle sfuriate temporalesche, mentre le parcelle a carbonato di manganese non presentavano nulla

di eccezionale sulle altre e sul testimonio, quelle a solfato avevano subito un fortissimo allettamento, e completamente diritte erano rimaste quelle a biossido. Questo fatto, in maniera identica, potè accertarsi nelle parcelle di controllo poste a distanza notevole dalle prime.

Quanto alla *ruggine*, lieve attacco si ebbe soltanto nelle parcelle e solfato ferroso. Le altre si comportarono tutte nella stessa maniera.

I sali di ferro hanno dato aumenti sensibili, mentre il sale di rame e quello di alluminio, e questo specialmente, hanno agito in senso negativo sullo sviluppo del frumento.

Concludendo, da tutte le nostre esperienze risulta evidente: 1° che il manganese fatto agire sulla vegetazione sia come componente un'ossidasi artificiale, sia nella *confettatura* dei semi nel modo indicato, sia quale comune materiale fertilizzante, esplica un'azione benefica notevole, differente per i diversi composti; 2° che l'ossido di ferro può, in qualche caso, agire in senso favorevole sulla produzione a granella, mentre il solfato ferroso, di notevole utilità può riuscire soltanto contro la *ruggine*; 3° che i sali di rame e di alluminio, hanno effetto deprimente sulla vegetazione del frumento.

Facendo noti i risultati del nostro lavoro sui metalli fermenti, mentre riconosciamo di aver portato un contributo, sia pure modesto, alla interessante questione, riteniamo molto opportuno il ripetersi assiduo e paziente di ricerche in proposito, poichè siamo convinti che, dalla conoscenza sempre maggiore delle proprietà specifiche di questi metalli, non piccolo giovamento potrà derivare alla pratica agricola.

E. M.
